

540,027

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年7月22日 (22.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/060655 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B32B 5/18, 27/40, C08G 18/10

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016476

(22) 国際出願日: 2003年12月22日 (22.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2002-379816  
2002年12月27日 (27.12.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社加平 (KAHEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒590-0532 大阪府泉南市北野1丁目5番17号 Osaka (JP). 大日本インキ化学工業株式会社 (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒174-8520 東京都板橋区坂下3丁目35番58号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 田所 茂 (TADOKORO, Shigeru) [JP/JP]; 〒590-0532 大阪府泉

南市北野1丁目5番17号 Osaka (JP). 金川 善典 (KANAGAWA, Yoshinori) [JP/JP]; 〒595-0066 大阪府泉大津市菅原町10-38-301 Osaka (JP). 丹羽 俊夫 (NIWA, Toshio) [JP/JP]; 〒595-0065 大阪府泉大津市若宮町1-24-5 Osaka (JP). 玉木 淑文 (TAMAKI, Toshihumi) [JP/JP]; 〒584-0071 大阪府富田林市藤沢台2-2-379 Osaka (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒104-8453 東京都中央区八重洲2丁目3番1号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): CN, KR, US.

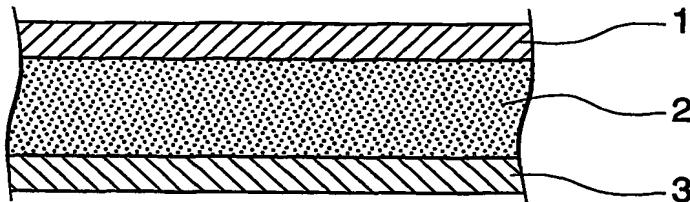
(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: POLYURETHANE FOAM SHEET AND PROCESS FOR PRODUCING LAYERED SHEET WITH THE SAME

(54) 発明の名称: ポリウレタン発泡体シート及びそれを用いた積層体シートの製造方法



a molecular end with a compound (B) having at least two groups having active hydrogen to obtain a liquid mixture, applying the liquid mixture in a sheet form to a substrate, and bringing the sheet-form liquid mixture obtained into contact with water vapor or moisture (water) to foam the liquid mixture by the action of water. A third substrate is laminated to the polyurethane foam sheet to produce a layered sheet.

(57) Abstract: A polyurethane foam sheet which is applicable to artificial leathers, synthetic leathers, cushioning materials, and the like for use in various applications; and a process for producing a layered sheet which comprises using the polyurethane foam sheet. The polyurethane foam sheet is produced by mixing a thermally molten hot-melt urethane prepolymer (A) having an isocyanate group at

(57) 要約: 各種用途に使用される人工皮革、合成皮革、クッション材などに適用可能なポリウレタン発泡体シート、及びそれを用いた積層体シートの製造方法を提供する。加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー(A)と、活性水素原子含有基を少なくとも2個有する化合物(B)とを混合させて得られた液状混合物を基材上にシート状に塗布し、得られたシート状の前記液状混合物に水蒸気あるいは湿気(水)を接触させて前記液状混合物を水発泡させてポリウレタン発泡体シートを製造する。該ポリウレタン発泡体シートに、第三の基材を貼り合わせて積層体シートを製造する。

WO 2004/060655 A1

## 明 細 書

## ポリウレタン発泡体シート及びそれを用いた積層体シートの製造方法

## 5 技術分野

本発明は、各種用途に使用される人工皮革、合成皮革、クッション材などに適用可能なポリウレタン発泡体シート、それを用いた積層体シートの製造方法に関する。

なお、本出願は、日本国特許出願2002年第379816号を基礎としており、その内容をここに組み込むものとする。

## 背景技術

ポリウレタン発泡体シート、特にいわゆる軟質ポリウレタンを原料として用いて製造されるポリウレタン発泡体シートは、優れた柔軟性、伸縮性、クッション性を有することから、各種の生地との組合せにより、衣料、ブーツ、サポーター等の用途で使用されている。従来よりこのポリウレタン発泡体シートの製造においては、発泡剤としてクロロフルオロカーボン（例えば、CFC-11やCFC-113）、或いはメチレンクロライド等の低沸点有機溶剤が使用されてきたが、近年においては人体に対する有害性や環境問題からその使用量や生産量が規制又は禁止されつつあり、かかる有機溶剤を使用しないでポリウレタン発泡体シートを製造する方法への移行が急務となっている。

また、本発明でいう積層体シートとは、前記ポリウレタン発泡体シートと不織布や織布、編布等とからなる積層構造を有するシートを意味するものであり、人工皮革や合成皮革がその代表的なものである。従来から、ポリウレタン樹脂は人工皮革及び合成皮革の用途に幅広く用いられてきており、一般にこれら人工皮革や合成皮革は、皮革としての風合いを付加するためにポリウレタン樹脂からなる発泡層（多孔質層）を有する積層構造が採用されている。

前記「人工皮革」は、一般に、ポリウレタン樹脂組成物のジメチルホルムアミド（以下、DMFともいう。）溶液を不織布に含浸あるいはコーティングせし

め、これを水凝固浴あるいはDMF—水の混合溶液からなる凝固浴中で、前記ポリウレタン樹脂を凝固せしめて発泡層（多孔質層）を形成させた後、洗浄工程ならびに乾燥工程を経るという、いわゆる湿式加工法によって製造されている。

また「合成皮革」は、一般に、不織布の代わりに織布や編布等を使用する以外 5 は、前記「人工皮革」における湿式加工法と同様の方法で製造されている。また、合成皮革はいわゆる乾式加工法によっても製造されているが、この方法においても大量の有機溶剤が使用されている点においては湿式加工法と変わることろはない。

上記従来の人工皮革や合成皮革の製造方法では、いずれも有機溶剤型ポリウレ 10 タン樹脂を使用しているため、製造工程途中において、有機溶剤の乾燥や有機溶剤の抽出が不可欠であることから、人体への悪影響や環境汚染の問題、有機溶剤を蒸発させるためのエネルギーコストの問題等があり、有機溶剤型から水性ポリウレタン樹脂や無溶剤型ポリウレタン樹脂への移行、あるいは、有機溶剤を使用しない製造方法への移行に対する、産業界からの強い要請がある。

15 例えば、従来より有機溶剤型ポリウレタン樹脂に代えて水性ポリウレタン樹脂を使用することが検討されているが、得られるポリウレタン発泡体シートや、人工皮革や合成皮革等の積層体シートの耐水性や耐久性が劣ることから、その応用範囲は極めて狭いものとなっている。

また、発泡ポリウレタンエラストマーシートの製造方法として、末端にイソシアネート基を有するプレポリマーと2-ヒドロキシ尿素を混合して、該混合物をシート状に形成した後、該シート状混合物に水蒸気を接触させ、発泡及び硬化させる方法が開示されている（例えば、特開平11-246695号公報（第3頁左欄段落「0016」～第4頁右欄段落「0025」）参照。）。

25 前記文献に具体的に開示されている末端にイソシアネート基を有するプレポリマーは、常温で液状であって湿気（水分）と架橋反応することによって固体となるものであるが、該プレポリマーを2-ヒドロキシ尿素と混合せずに、水蒸気を接触させても殆ど発泡することはなく、2-ヒドロキシ尿素と混合させて初めて良好に発泡するものであった。したがって、得られる発泡ポリウレタンエラストマーシートは、その内部には有機溶剤である2-ヒドロキシ尿素が残存しており無溶剤ではな

いという欠点がある。

さらに前記文献に具体的に開示されているプレポリマーと2-ピロリドンとの前記シート状混合物は低粘度であり、水蒸気を接触させて発泡した後においても未だ低粘度であって泡形状が固定しづらく、その後の雰囲気中の湿気との反応による架橋反応の進行にも時間を要し、前記シート状混合物の粘度上昇が不十分で凝集力が弱いことから、得られた発泡ポリウレタンエラストマーシートをロール等で巻き取る際など、応力を加えた際には発泡した泡の形状が変形したり泡が潰れてしまうといった不具合があった。

加えて該発泡ポリウレタンエラストマーシートを他の基材とラミネート加工して積層体シートを製造する場合、他の基材中に前記混合物の成分が浸透してしまい、得られた積層体シートの風合いが硬くなるという問題もあった。

無溶剤型ポリウレタン樹脂を用いてポリウレタン発泡体シートや積層体シートを製造する方法として、反応性ホットメルトを用いる手法が検討されている。この反応性ホットメルトは、常温では固体で熱を加えると溶融して液状になり、冷却により再度凝集力が発現する「ホットメルト性」と、イソシアネート基と湿気（水）との反応に起因する架橋反応による優れた接着性、耐久性（特に、耐加水分解性、耐熱性）が得られる「湿気硬化性」を併せ有するものであり、近年、無溶剤化の手法として各種分野において注目されている。

例えば、加熱溶融された常温では半固体状又は固体状であるイソシネート基含有ウレタンプレポリマーと常温又は加熱されたイソシアネート基と反応しうる化合物、及び／又はウレタン硬化触媒を高速攪拌混合すると共に気体を導入し機械発泡し、その発泡物をシート状物に塗布することによりポリウレタン多孔質シート状構造物を製造する方法が開示されている（例えば、特開2002-249534号公報（第3頁左欄段落「0007」～第5頁右欄段落「0037」）参照。）。

この方法によれば、環境中に有機溶剤を排出することなく、また省エネルギー化された製造工程により、ある程度の厚みを有するポリウレタン発泡体シートや積層体シートを製造することが可能である。

しかしながら、前記発泡物のシート状物への塗布厚みが50～200μm程度

と薄い場合には、機械発泡により生成させた泡形状が不均一となりやすく、得られた発泡体の発泡度が非常に小さくなり、さらに前記イソシアネート基の架橋反応の進行にある程度の時間を要するため、この場合にも得られたポリウレタン多孔質シート状構造物をロール等で巻き取る際など、応力を加えた際には発泡した泡の形状が変形したり泡が潰れてしまうといった不具合があった。

### 発明の開示

本発明が解決しようとする課題は、人体や環境問題に対して有害な有機溶剤を使用することなく、有機溶剤の乾燥工程や抽出工程が不要で溶剤の蒸発除去に要するエネルギー消費量を低減化した製造方法であって、比較的厚みが薄い発泡体シートの場合であっても、泡形状の制御が容易で、均一な泡形状を有し、風合いが柔らかく、柔軟性を有し、かつ機械的強度及び耐加水分解性や耐熱性等の耐久性に優れたポリウレタン発泡体シート及び該ポリウレタン発泡体シートを含む積層体シートを得ることが可能な製造方法を提供することにある。

本発明者等は前記課題を解決する上において、目的とするポリウレタン発泡体シートを得るために、ポリウレタン等の原料をシート状に加工する際には適度な流動性が必要であるが、発泡体シートの泡形状の制御を容易とし、泡形状を均一化するためには、前記原料を発泡させる時点における前記原料が適度な粘度を有していることが必要である点に着眼した。この観点から、無溶剤型の分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマーが適していると判断し検討を進めた。

このホットメルトウレタンプレポリマーは、常温では固体であるが熱を加えると溶融して液状になり、冷却により再度凝集力が発現する性質を有することから、加熱溶融させることによりシート状に加工する上で適度な流動性を付与することができる。

シート状に加工後は、加熱溶融状態にあったホットメルトウレタンプレポリマーは、製造工程の雰囲気温度に応じて温度低下し、この温度低下に伴い粘度上昇する。さらに、ホットメルトウレタンプレポリマーが有するイソシアネート基と、雰囲気中の湿気（水）との間で架橋反応が進行し、発泡させるのに適した粘

度にすることができる。

また、発泡は前記ホットメルトウレタンプレポリマーをシート状に加工した後に行つた方が、特に  $50 \sim 200 \mu\text{m}$  程度と比較的厚みが薄い発泡体シートの場合であっても、泡形状の制御が容易で、均一な泡形状を有するポリウレタン発泡体シートを得ることができることを見出した。前記したように従来では、ホットメルトウレタンプレポリマーを予め機械発泡させた後にシート状に加工する方法が知られていた（特開 2002-249534 号公報）。しかし、かかる方法では厚みが薄い発泡体シートの場合、泡形状の均一化や発泡度を高めることが困難であるという問題があったが、シート状に加工した後に発泡させることにより、  
10 当該問題を解決することに成功した。

前記シート状に加工した液状のホットメルトウレタンプレポリマーを発泡させるには、水発泡という方法が最適であると見出した。なお、本発明でいう「水発泡」なる技術用語は当業者に知られている公知の手法であって、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーなどに、水蒸気を接触させて前記イソシアネート基と水とを反応させて炭酸ガスを発生させることにより発泡させる手法を意味する。

この水発泡なる手法を採用することにより、液状のホットメルトウレタンプレポリマーを良好に発泡させることができ、さらにイソシアネート基と水との反応によりホットメルトウレタンプレポリマーの架橋反応が進行して、発泡したウレタンプレポリマーの凝集力や物理的強度を迅速に高めることができる。この結果、生成した泡をなるだけ早い時期に固定化すなわち生成した泡の形状が変化しにくい状態とすることを見出した。

さらに、前記分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマーに加えて、活性水素原子含有基を少なくとも 2 個有する化合物を併用することにより、水発泡工程における粘度の調製、発泡させた前記ウレタンプレポリマーとの架橋反応による凝集力や物理的強度向上の迅速化、得られるポリウレタン発泡体シートの物理的強度や耐久性の向上に効果があると見出した。この結果、泡形状の早期固定化や均一化をさらに高めることができた。

以上の検討より、加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホット

メルトウレタンプレポリマー（A）と、活性水素原子含有基を少なくとも2個有する化合物（B）とを混合させて得られた液状混合物をシート状に形成し、得られたシート状の前記液状混合物に水蒸気を接触させて前記液状混合物を水発泡させることにより、特に50～200μm程度と比較的厚みが薄い発泡体シートの場合であっても、泡形状の制御が容易で、均一な泡形状を有し、風合いが柔らかくかつ機械的強度及び耐加水分解性や耐熱性等の耐久性に優れたポリウレタン発泡体シート及び該ポリウレタン発泡体シートを含む積層体シートを製造することが可能であることを見出した。

さらに、当該製造方法によれば、得られるポリウレタン発泡体シート等の物理的強度が早い段階で向上することから、得られたポリウレタン発泡体シート及び該ポリウレタン発泡体シートを使用した積層体シートをロール等で巻き取る際など、応力が加えられた際にも発泡した泡の形状が変形したり、潰れてしまうといった問題を解決することができることを見出すに及んで、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（A）と、活性水素原子含有基を少なくとも2個有する化合物（B）とを混合させて得られた液状混合物を基材上にシート状に塗布し、得られたシート状の前記液状混合物に水蒸気を接触させて前記液状混合物を水発泡させることを特徴とするポリウレタン発泡体シートの製造方法を提供するものである。

また、得られるポリウレタン発泡体シートの厚みの制御を容易にするための方法として、本発明は、前記液状混合物を、第一の離型性基材と第二の離型性基材の間に導入して連続的にシート状物を形成し、前記離型性基材の片面又は両面に水蒸気を接触させて前記第一の離型性基材と前記第二の離型性基材に挟まれた前記シート状物を水発泡させることを特徴とするポリウレタン発泡体シートの製造方法を提供するものである。

また、本発明は前記ポリウレタン発泡体シートを有する積層体シートの製造方法として、前記液状混合物を基材上にシート状に塗布し、得られたシート状の前記液状混合物に水蒸気を接触させて前記液状混合物を水発泡させて得られたポリ

ウレタン発泡体シートに、第三の基材を貼り合わせることを特徴とする積層体シートの製造方法を提供するものである。

さらに本発明は、前記液状混合物を、第一の離型性基材と第二の離型性基材の間に導入して連続的にシート状物を形成し、前記第一の離型性基材と前記第二の離型性基材のいずれか一方を剥離して、前記シート状物の剥離面及び／又は剥離されずに残っている前記第一又は第二の離型性基材に水蒸気を接触させて、前記シート状物を水発泡させて得られたポリウレタン発泡体シートの前記第一又は第二の離型性基材を剥離した面に、第三の基材を貼り合わせることを特徴とする積層体シートの製造方法を提供するものである。

10

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体シートを有するシート構造体の概略断面図である。

図2は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体シートの概略断面図である。

図3は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体シートを用いた積層体シートを有するシート構造体の概略断面図である。

図4は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体シートを用いた積層体シートの概略断面図である。

図5は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体シートを用いた積層体シートを有するシート構造体の概略断面図である。

図6は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体シートを用いた積層体シートの概略断面図である。

図7は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体シートを用いた積層体シートを有するシート構造体の概略断面図である。

図8は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体シートを用いた積層体シートの概略断面図である。

図9は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体及びそれを有するシート構造体の製造方法を示す模式図である。

図10は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体及びそれを用いた積層体シートを有するシート構造体の製造方法を示す模式図である。

図11は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体及びそれを用いた積層体シートを有するシート構造体の製造方法を示す模式図である。

5 図12は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体及びそれを有するシート構造体の製造方法を示す模式図である。

図13は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体及びそれを用いた積層体シートを有するシート構造体の製造方法を示す模式図である。

10 図14は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体及びそれを用いた積層体シートを有するシート構造体の製造方法を示す模式図である。

図15は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体及びそれを用いた積層体シートを有するシート構造体の製造方法を示す模式図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

15 本発明でいうポリウレタン発泡体シートにおける泡は、ほとんどのものが独泡（独立した泡）の状態であるが、一部に連通化した泡が混在するものも含まれる。その泡の大きさは、適宜制御可能であるが、直径5.0～200μm程度が好ましい。また、本発明の発泡体シートの厚みは、特に制限されないが、合成皮革や人工皮革に使用される場合には、ラミネートされる樹脂未含浸不織布、樹脂20 含浸不織布、織物、編物の風合いにも依存するが、風合い及び機械的強度の観点から、0.05～0.5mm程度が好適である。

当該ポリウレタン発泡体シートが有する発泡度は、その用途に応じて風合い或いは強度を損なわない範囲で適宜調整することが出来る。例えば、人工皮革用途又は合成皮革用途であれば、発泡度は1.5～3.0の範囲が好ましい。なお、25 ここで云う「発泡度」なる技術用語とは、発泡前の樹脂の体積（V<sub>1</sub>）と発泡後の樹脂の体積（V<sub>2</sub>）の比、即ちV<sub>2</sub>／V<sub>1</sub>のことを意味する。

次に、本発明のポリウレタン発泡体シートの製造方法について説明する。

本発明のポリウレタン発泡体シートの製造方法は、加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（A）と、活性水

素原子含有基を少なくとも2個有する化合物（B）とを混合させて得られた液状混合物を基材上にシート状に塗布し、得られたシート状の前記液状混合物に水蒸気を接触させて前記液状混合物を水発泡させることを特徴とする。

また、得られる発泡体シートの泡の形状を独泡状態から連通化状態まで制御するためには、ウレタン化触媒（C）、整泡剤（D）を、前記ホットメルトウレタンプレポリマー（A）と、活性水素原子含有基を少なくとも2個有する化合物（B）との液状混合物に加える手法が有効である。また、前記液状混合物に水蒸気を接触させる条件（前記液状混合物表面の雰囲気温度、雰囲気湿度、接触時間等）を変化させることによっても泡の形状を効果的に制御することができる。

本発明のポリウレタン発泡体シートの製造方法によれば、特に50～200μm程度と比較的厚みが薄い発泡体シートの場合であっても、泡形状の制御が容易で、均一な泡形状を有し、風合いが柔らかく、柔軟性を有し、かつ機械的強度及び耐加水分解性や耐熱性等の耐久性に優れたポリウレタン発泡体シートが得られるが、かかる優れた効果が奏される大きな要因として、本発明では分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（A）と活性水素原子含有基を少なくとも2個有する化合物（B）とを組み合わせて使用する点が挙げられる。

泡形状の制御を容易とし、泡形状を均一化するためには、前記液状混合物に水蒸気を接触させ水発泡させる段階で、該液状混合物が適度な粘度を有していることが必要であり、従来知られているような常温で液状のウレタンプレポリマーでは泡形状の制御が困難であることが判明した。

本発明においては、ウレタンプレポリマーとしてホットメルトウレタンプレポリマー（A）と活性水素原子含有基を少なくとも2個有する化合物（B）とを組み合わせて使用することにより、初めて泡形状の制御が容易となり、泡形状を高精度に均一化させることに成功した。

ホットメルトウレタンプレポリマー（A）は加熱溶融させることにより適度な流動状態となり、化合物（B）との液状混合物は、適度に加温することにより離型性基材等の上にシート状に塗布することができる。

ホットメルトウレタンプレポリマー（A）と化合物（B）との前記液状混合物

は、シート状に塗布された後、雰囲気温度に応じて温度低下するが、この温度低下に伴い該液状混合物の粘度は上昇する。さらに、ホットメルトウレタンプレポリマー（A）が有するイソシアネート基と、化合物（B）が有する活性水素原子含有基及び雰囲気中の湿気（水）との間で架橋反応が進行し、液状混合物に水蒸気を接触させ水発泡させる段階で、該液状混合物が適度な粘度を有することにより、水発泡が良好に進行する。

また、この水発泡の工程では、ホットメルトウレタンプレポリマー（A）が有するイソシアネート基は水蒸気あるいは湿気（水）と架橋反応を起こすが、これらの架橋反応によって発泡過程における前記液状混合物の粘度はさらに上昇し、固体化し適度な凝集力を発生して、発泡時に生成する泡をなるだけ早い時期に固定化すなわち生成した泡の形状が変化しにくく状態とすることができる。

前記のように水蒸気あるいは湿気を接触させた直後においては、得られた発泡体シート内にお未反応のイソシアネート基が残存するが、その後においても残存する化合物（B）が有する活性水素原子含有基や雰囲気中の湿気（水）との間で架橋反応が進行し、短時間で所望の泡形状、機械的強度及び耐加水分解性や耐熱性等の耐久性を有するポリウレタン発泡体シートを得ることができる。このようにして得られるポリウレタン発泡体シートが有する泡は、当該シートをロールなどで巻き取る際に加えられる巻き圧などの応力に対して変形しにくく、泡形状を良好に保持することができる。

しかも、本発明によれば、かかるポリウレタン発泡体シートを連続的に効率よく生産することができる。

本発明のポリウレタン発泡体シートの製造方法において、前記ホットメルトウレタンプレポリマー（A）を加熱溶融させる際には、60～250°Cの温度範囲で加温することが好ましい。また、前記活性水素原子含有基を少なくとも2個有する化合物（B）は、常温（23°C）～250°Cの温度範囲で加温等を行い、液状状態で前記ホットメルトウレタンプレポリマー（A）と高速攪拌混合することが好ましい。この際、ウレタン化触媒（C）、整泡剤（D）をも使用する場合には、これらのウレタン化触媒（C）、整泡剤（D）も常温（23°C）～250°Cの温度範囲で加温等を行うことが好ましい。

前記ホットメルトウレタンプレポリマー（A）と、前記化合物（B）とを混合する設備は、均一に混合させることができ可能な設備であれば特に制限はないが、ホットメルトウレタンプレポリマー（A）と化合物（B）との前記液状混合物を各種基材に塗布し発泡体シートや積層体シートを製造する際に、前記液状混合物の流動性が不十分となり塗布不良や接着不良が起こることを避けるために、前記液状混合物を加熱保温できる構造を有する高速ミキシングヘッドが望ましい。前記高速ミキシングヘッドの設定温度としては、ホットメルトウレタンプレポリマー（A）の溶融温度～溶融温度+30℃以内の範囲に保つことが好ましい。この範囲であれば、混合攪拌が有利であり、作業性に優れ、強制的に水蒸気あるいは湿気（水）を接触させて水発泡させた場合に、均一な泡形状有する発泡体シートが得られる。

上述のようにして得られたホットメルトウレタンプレポリマー（A）及び化合物（B）、さらに必要に応じてウレタン化触媒（C）や整泡剤（D）を混合した前記液状混合物を、ロールコーラー、スプレーコーラー、Tーダイコーラー、ナイフコーラー等を用いて、基材上にシート状に塗布し、得られたシート状の前記液状混合物に水蒸気あるいは湿気（水）を接触させて前記液状混合物を水発泡させることにより、ポリウレタン発泡体シートが得られる。

ここで、ポリウレタン発泡体シートの厚みを精度よく制御できることから、ロールコーラーを用いて、前記液状混合物を10～120℃の範囲に設定された第一の離型性基材と第二の離型性基材の間に均一にシート状に塗布した後、前記離型性基材の両方又は一方の上から、あるいは前記第一又は第二の離型性基材の何れか一方を剥離してシート状に塗布された前記液状混合物に対して直接、高温の水蒸気を噴霧し加湿処理をして水発泡させることによりポリウレタン発泡体シートを製造する方法が好ましい。

本発明でいう「水発泡」なる技術用語は、水を発泡剤として用い、本発明で使用するホットメルトウレタンプレポリマー（A）が有するイソシアネート基と当該水とが反応して炭酸ガスが発生することにより発泡することを意味する。本発明のポリウレタン発泡体シートの製造方法においては、水蒸気あるいは湿気（水）を前記液状混合物に接触させることにより効果的に水発泡させることができ

きる。

水蒸気あるいは湿気（水）を接触させる条件としては、ホットメルトウレタンプレポリマー（A）が有するイソシアネート基の架橋反応性を損なわない範囲であれば、特に制限されるものではないが、シート状に塗布されたホットメルトウレタンプレポリマー（A）と化合物（B）との前記液状混合物の表面の霧囲気温度を好ましくは40～120℃、より好ましくは60～80℃に設定し、霧囲気湿度を60%以上、加湿時間を0.5秒～10分に設定することが好ましい。

また、水蒸気あるいは湿気（水）を接触させる方法としては、前記液状混合物の表面の霧囲気温度、霧囲気湿度及び加湿時間の条件を一定に保つことができる加湿室、水蒸気噴霧装置等を用いる方法があり、より好ましくは、飽和水蒸気を発生させる装置を使用した方が、水蒸気が製造ライン循環中に冷却して水滴になりにくいことから好ましい。また、厚み精度をより向上するためには、加湿処理後に圧縮ベルトプレス、ニップロール、平面プレス等を併用することが好ましい。

前記のようにして得られたポリウレタン発泡体シート上に、第三の基材を貼り合わせることにより、ポリウレタン発泡体シートを有する積層体シートを製造することができる。この際、水発泡させる時期すなわち水蒸気あるいは湿気（水）を接触させる時期は、第三の基材を貼り合わせる前後のいずれであっても構わない。

本発明の積層体シートの製造方法は、具体的には、前記のようにして得られたホットメルトウレタンプレポリマー（A）及び化合物（B）、さらに必要に応じてウレタン化触媒（C）や整泡剤（D）を混合した前記液状混合物を、第一の離型性基材と第二の離型性基材の間に導入し連続的にシート状物を形成し、

(i) 前記離型性基材の両方又は一方の上から、水蒸気を接触、より具体的には水蒸気を噴霧し加湿処理をして水発泡させた後、前記第一又は第二の離型性基材の何れか一方を剥離して得られた発泡体シート上に、第三の基材を貼り合わせる方法、

(ii) 前記第一の離型性基材と前記第二の離型性基材のいずれか一方を剥離して、前記シート状物の剥離面及び／又は剥離されずに残っている前記第一又は第

二の離型性基材に水蒸気を接触させて、前記シート状物を水発泡させて得られたポリウレタン発泡体シートの前記第一又は第二の離型性基材を剥離した面に、第三の基材を貼り合わせる方法、

5 (iii) 前記第一又は第二の離型性基材の何れか一方を剥離して、前記シート状物の剥離面に第三の基材を貼り合わせた後、剥離されずに残っている前記第一又は第二の離型性基材の上から、及び／又は前記第三の基材の上から、水蒸気を接觸させて水発泡させる方法が好ましい。

本発明で使用する前記第一及び第二の離型性基材としては、得られるポリウレタン発泡体シートに対して離型性を有する基材、離型処理を施した基材を使用することができる。また、離型性基材の上から水蒸気を接觸させる場合には、水蒸気透過性及び離型性を有する基材を使用することが好ましい。

10 例えれば、離型紙、離型処理布、撥水処理布、ポリエチレン及びポリプロピレン等のオレフィンシート及びフィルム、フッ素樹脂フィルム、離型紙付きプラスチックフィルム等が挙げられる。前記離型紙付きプラスチックフィルムとしては、  
15 例えれば、従来より人工皮革用又は合成皮革用に用いられる表皮層用のポリウレタン樹脂が離型紙にコーティングされた離型紙付プラスチックフィルムを使用することができる。

かかる表皮層用ポリウレタン樹脂としては、溶剤系、水系、或いは無溶剤系のポリウレタン樹脂を用いることができる。

20 前記ポリウレタン発泡体シート、積層体シートを製造する際に用いる第一の離型性基材と第二の離型性基材は、前記ホットメルトウレタンプレポリマー（A）と前記化合物（B）との前記液状混合物又は得られた前記ポリウレタン発泡体シートに対する180度剥離強さ（JIS試験番号、K6854-2）の差が、  
25 1.0N／25mm以上であることが好ましい。かかる差異があれば、第一と第二の離型性基材を剥離する際に、前記液状混合物又は得られた前記ポリウレタン発泡体シートが凝集破壊することなく、いずれか一方の基材のみを剥離することが可能となる。

また、前記積層体シートを製造する際に使用する第三の基材としては、例えれば、不織布や織布、編布等の一般的に人工皮革や合成皮革に用いられている基

布、天然皮革、各種プラスチックシート及びフィルム、離型紙付きプラスチックフィルム、粘着剤付き離型紙、粘着剤付きシート、粘着剤付きフィルム、離型紙、紙等を使用することができる。

さらに、不織布に、溶剤系、水系又は無溶剤系のポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ブタジエン系樹脂（SBR、NBR、MBR）等を少なくとも1種類以上を含浸したものを使用することもできる。

さらに、本発明の製造方法により得られるポリウレタン発泡体シートあるいは積層体シートは、別の基材類と、溶剤系、水系、或いは無溶剤系、ホットメルト系接着剤を用いて全面又はドット状又はファイバー（くもの巣）状に接着加工して用いることもできる。

次に本発明で使用する分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（A）について説明する。

本発明で使用するホットメルトウレタンプレポリマー（A）とは、水分と反応して架橋構造を形成しうるイソシアネート基を分子内に有する化合物であって、常温で固体あるいは粘稠な性状を有するものである。一般に、ウレタンプレポリマーといわれるものは、比較的低分子量のものが多いが、当業者においては、数万の数平均分子量（M<sub>n</sub>）を有するものもウレタンプレポリマーと称されており、本発明においても数万の数平均分子量（M<sub>n</sub>）を有するウレタンプレポリマーも使用することができる。

ホットメルトウレタンプレポリマー（A）の数平均分子量（M<sub>n</sub>）は、500～30,000の範囲が好ましく、1,000～10,000の範囲がより好ましい。ホットメルトウレタンプレポリマー（A）の数平均分子量がかかる範囲であれば、溶融粘度が好適な範囲となる。

また、ホットメルトウレタンプレポリマー（A）のコーンプレート粘度計にて測定した125°Cにおける溶融粘度は、100～100,000 mPa・sの範囲が好ましく、より好ましくは1000～50,000 mPa・sの範囲である。当該125°Cにおける溶融粘度がかかる範囲であれば、ホットメルトウレタンプレポリマー（A）と活性水素原子含有基を少なくとも2個有する化合物（B）を加熱溶融混合する際の混合効率が良好であり、得られる液状混合物に水

蒸気あるいは湿気（水）を接触させて水発泡させた後、冷却固化により樹脂粘度が上昇して、加工時の巻き圧等に対する泡の潰れを低減することができる。

本発明で使用するホットメルトウレタンプレポリマー（A）は、湿気架橋反応性（湿気硬化性）とホットメルト性の2つの特性を共に有する。

5 ホットメルトウレタンプレポリマー（A）が有する湿気架橋反応性は、ホットメルトウレタンプレポリマー（A）が有するイソシアネート基と湿気（水）が反応して開始する架橋反応に由来するものであり、イソシアネート基に起因する性質である。

一方、ホットメルトウレタンプレポリマー（A）が有するホットメルト性は、  
10 選択するウレタンプレポリマーの分子構造に起因する性質であり、常温では固体であるが加熱によって溶融して塗布可能となり、溶融状態で塗布し、冷えると固化し接着性を発現する性質である。

ホットメルトとは、常温では固体あるいは粘稠な性状であるが、加熱すると溶融し、流動状態あるいは液状となる性質もしくは物質の総称である。ホットメルトは、無溶剤であるとともに、常温では固形あるいは粘稠な性状であるが、熱を加えると溶融して塗布が可能な状態となり、冷却により再度凝集力が出る性状を有する。

本発明で使用する分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（A）は、ポリオールとポリイソシアネートを、ポリイソシアネートが有するイソシアネート基が、ポリオールが有する水酸基に対して過剰となる条件で反応させることにより得られる。前記イソシアネート基／前記水酸基の当量比は、好ましくは1. 1～5. 0の範囲であり、より好ましくは1. 5～3. 0の範囲である。

本発明で使用するホットメルトウレタンプレポリマー（A）を製造する際に使用可能なポリオールとしては、例えば、ポリエステル系ポリオール、ポリエーテル系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオール、アクリル系ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、ひまし油系ポリオール等、シリコン変性ポリオール又はこれらの混合物若しくは共重合物が挙げられる。

前記ホットメルトウレタンプレポリマー（A）を製造する際に使用することが

できるポリエステル系ポリオールとしては、多価アルコールと多塩基酸との縮合物を使用することができる。前記多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタジオール、1, 8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール；ビスフェノールAなどのエチレンオキサイド付加物又はプロピレンオキサイド付加物などの一種又は二種以上を使用することができる。

また、前記ポリエステル系ポリオールの製造に使用することができる多塩基酸としては、例えば、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの一種又は二種以上が挙げられる。

また、その他に前記多価アルコールを開始剤として使用し、例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどのラクトン類を開環重合させた重合物も使用することができる。

また、前記ホットメルトウレタンプレポリマー(A)を製造する際に使用することができるポリエーテル系ポリオールとしては、前記多価アルコール又は前記ポリエステル系ポリオールを開始剤として使用し、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、及びスチレンオキサイドなどの一種又は二種以上を開環重合させた重合物等が挙げられる。

また、前記ポリエーテル系ポリオールへの $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンなどのラクトン類の開環付加重合物も使用することができる。

また、前記ホットメルトウレタンプレポリマー(A)を製造する際に使用することができるポリカーボネート系ポリオールとしては、前記多価アルコールと、ジアリールカーボネート、ジアルキルカーボネート、及びアルキレンカーボネートなどの一種又は二種以上の縮合反応により得られるポリ(アルキレンカーボ

ネート) ジオールなどが挙げられる。

更に、前記多価アルコールもホットメルトウレタンプレポリマー (A) を製造する際にポリオールとして使用可能である。

前記ホットメルトウレタンプレポリマー (A) を製造する際に使用可能なポリイソシアネートとしては、例えば、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート (TD I) 、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートやヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネートあるいは脂環族ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MD I) の2量体及び3量体を含むポリメリックMD I 等が挙げられる。これらの中で、加熱溶融させて使用するホットメルトウレタンプレポリマー (A) として加熱溶融させて使用することを考慮した場合、加熱時の蒸気圧が低い4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MD I) を用いることが好ましい。

また、ホットメルトウレタンプレポリマー (A) として、分子末端にイソシアネート基に加えてさらに加水分解性アルコキシシリル基をも有するホットメルトウレタンプレポリマー (a-2) を使用することができる。

当該ホットメルトウレタンプレポリマー (a-2) は、ポリオール、ポリイソシアネート及びイソシアネート基と反応性を有する活性水素原子含有基と加水分解性アルコキシシリル基とを併有する化合物を反応させることにより得ることができる。例えば、前記分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー (A) に、イソシアネート基と反応性を有する活性水素原子含有基と加水分解性アルコキシシリル基とを併有する化合物を反応せしめることによってホットメルトウレタンプレポリマー (a-2) を得ることができる。

本発明で使用するホットメルトウレタンプレポリマー (A) の湿気架橋反応は、前記したようにホットメルトウレタンプレポリマー (A) が有するイソシアネート基と湿気 (水) との反応であるが、前記ホットメルトウレタンプレポリマ

— (a-2) を使用する場合には、さらに前記ホットメルトウレタンプレポリマー (a-2) が有する加水分解性アルコキシシリル基と湿気 (水) との反応も起こる。

前記ホットメルトウレタンプレポリマー (a-2) を製造する際に使用する、  
5 イソシアネート基と反応性を有する活性水素原子含有基と加水分解性アルコキシシリル基とを併有する化合物としては、下記一般式 [1] で示されるものを使用することができる。

$$(R_1)_n$$

$$|$$

一般式 [1]

10  $X-Si-(R_2)_{3-n}$

(但し、一般式 [1] 中の  $R_1$  は水素原子又はアルキル基、アリール基若しくはアラルキル基より選ばれる一価の有機残基を、 $R_2$  はハロゲン原子又はアルコキシリル基、アシロキシ基、フェノキシ基、イミノオキシ基若しくはアルケニルオキシ基を表し、また、 $n$  は 0 又は 1 若しくは 2 なる整数を表す。また、 $X$  はアミノ基、水酸基、或いはメルカプト基を少なくとも 1 個以上含有する有機残基を表す。)

一般式 [1] で示される化合物が有する活性水素原子含有基としては、例えば、アミノ基、水酸基、メルカプト基等を使用することができるが、それらの中 20 でも、イソシアネート基との反応性に優れる点からアミノ基が好ましい。

また、一般式 [1] で示される化合物が有する加水分解性アルコキシシリル基としては、例えば、ハロシリル基、アルコキシシリル基、アシロキシシリル基、フェノキシシリル基、イミノオキシシリル基またはアルケニルオキシシリル基などの、加水分解され易いシリル基を使用することができる。

25 前記加水分解性アルコキシシリル基の中でも、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、(メチル)ジメトキシシリル基、(メチル)ジエトキシシリル基、が湿気 (水) との架橋反応が進行し易い点から好ましい。

前記イソシアネート基と反応性を有する活性水素原子含有基と加水分解性アルコキシシリル基とを併有する化合物の具体例としては、例えば、 $\gamma$ -(2-アミ

ノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ - (2-ヒドロキシルエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ - (2-アミノエチル) アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ - (2-ヒドロキシルエチル) アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ - (2-アミノエチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ - (2-アミノエチル) アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ - (2-ヒドロキシルエチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ - (2-ヒドロキシルエチル) アミノプロピルメチルジエトキシシランまたは $\gamma$ - (N, N-ジ-2-ヒドロキシルエチル) アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシランまたは $\gamma$ - (N-フェニル) アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトフェニルトリメトキシシランなどが挙げられる。

本発明で使用するホットメルトウレタンプレポリマー (A) を製造するには、  
15 公知慣用の種々の方法を採用することができる。例えば、ポリイソシアネートに水分を除去したポリオールを滴下、又は水分を除去したポリオール中にポリイソシアネートを混合後、加熱してバッチ方式で反応するか、又は水分を除去したポリオールとポリイソシアネートを加熱して、所定の比率で押出機に投入して連続押出反応方式で反応することにより、前記ポリオールが有する水酸基が無くなる  
20 まで反応させることによりホットメルトウレタンプレポリマー (A) が得られる。

また、上記のようにして得られた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトプレポリマー (A) に、イソシアネート基と反応性を有する活性水素原子含有基と加水分解性アルコキシシリル基とを併有する化合物を滴下し、必要に応じて加熱して反応させることにより、分子末端にイソシアネート基に加えてさらに加水分解性アルコキシシリル基をも有するホットメルトウレタンプレポリマー (a-2) を得ることが出来る。

この反応は無溶剤で行うことができるが、場合によっては有機溶剤中で行い、その後脱溶剤することでも行うことができる。この有機溶剤中で反応させる場合

には、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、メチルエチルケトン、トルエン等の公知慣用の種々の有機溶剤の使用が可能である。この場合、反応終了後、減圧加熱に代表される脱溶剤方法により溶剤を除去することが必要である。

また、ホットメルトウレタンプレポリマー（A）が有するイソシアネート基含有量は、好ましくは0.5～10.0重量%の範囲であり、より好ましくは1.0～6.0重量%の範囲である。かかる範囲内であれば、ホットメルトウレタンプレポリマー（A）の加熱溶融後の溶融粘度が適切な範囲となり作業性も良好である。

また、水発泡による炭酸ガスの発生量が多くなり発泡度が大きくなりすぎると10 いった不具合も発生せず、発泡した泡の均一性が高く、厚みの制御も容易となる。また、架橋密度も適度な範囲となるため、風合いが良好で、衣料、合成皮革、人工皮革等の用途への展開に適するものとすることができる。

すなわち、ホットメルトウレタンプレポリマー（A）が有するイソシアネート基含有量が前記範囲内であるならば、優れた加工適性と発泡性及び泡もち性、適度な架橋密度、風合い、耐久性を得ることができる。

本発明で用いる活性水素原子含有基を少なくとも2個有する化合物（B）は、前記加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（A）と混合することにより、該ホットメルトウレタンプレポリマー（A）が有するイソシアネート基と該化合物（B）が有する活性水素原子含有基とが反応して得られる液状混合物の粘度を適度に上昇させて、水発泡させた際の発泡体シート内での泡を固定化することにきわめて効果があり、また得られる発泡体シートの柔軟性、機械的強度及び各種耐久性の向上に寄与するものである。

かかる化合物（B）が有する活性水素原子含有基としては、水酸基、アミノ基25 が好ましい。

本発明に使用する活性水素原子含有基を少なくとも2個有する化合物（B）としては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3

一メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール等のジオールの他、

5 前記ホットメルトウレタンプレポリマー (A) を製造する際に使用することができるものとして例示した各種ポリオールなどを使用することができる。

さらに、エチレンジアミン、1, 3-プロピレンジアミン、1, 2-プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ノルボルネンジアミン、ヒドラジン、ピペラジン、N, N'-ジアミノピペラジン、2-メチルピペラジン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホロンジアミン、ジアミノベンゼン、ジフェニルメタンジアミン、メチレンビスジクロロアニリン、テトラメチルヘキサメチレンジアミンなどのポリアミンも、化合物 (B) として使用することができる。

15 上記した化合物 (B) は、単独又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

上記したものの中でも、前記ホットメルトウレタンプレポリマー (A) が有するイソシアネート基との反応が緩やかであり、当該反応速度を制御し易い点からジオールが好ましい。

20 前記活性水素原子含有基を少なくとも2個有する化合物 (B) の使用量は、ホットメルトウレタンプレポリマー (A) のイソシアネート基当量に対する、化合物 (B) が有する活性水素原子含有基当量の比 [イソシアネート基当量/活性水素原子含有基当量] が、1. 5~20. 0の範囲が好ましく、より好ましくは2. 0~15. 0の範囲である。

かかる範囲であれば、ホットメルトウレタンプレポリマー (A) と化合物 (B) との前記液状混合物の粘度の上昇による泡の固定化と、水蒸気あるいは湿気 (水) を接触させることによる水発泡性、及び発泡後のイソシアネート基の湿気硬化反応による3次元構造形成による耐熱性のバランスが良好となる。

また、前記活性水素原子含有基を少なくとも2個有する化合物 (B) に、更に水、或いはポリウレタンやポリアクリルなどの各種エマルジョン、各種ラテック

スを用いることも出来る。

前記した本発明で使用することができるウレタン化触媒（C）は、水とトリレンジイソシアネート（TDI）の反応に対する重量当たりの触媒定数をKW<sub>2</sub>として表し、また、ジエチレングリコール（DEG）とトリレンジイソシアネート（TDI）の反応に対する重量当たりの触媒定数をKW<sub>1</sub>で表した場合に、触媒定数の比であるKW<sub>2</sub>／KW<sub>1</sub>が0.5以上であるものが好ましい。KW<sub>2</sub>／KW<sub>1</sub>がかかる範囲であれば、水蒸気あるいは湿気（水）とイソシアネート基の反応（水発泡）がより促進されて、ホットメルトウレタンプレポリマー（A）と前記化合物（B）との前記液状混合物に水蒸気あるいは湿気（水）を接触させた際の水発泡性が良好となる。具体的には、アミン系触媒が特に好ましい。

かかるウレタン化触媒（C）の触媒定数KW<sub>1</sub>及びKW<sub>2</sub>は、下記のポリウレタンの生成反応式（1）及び生成反応式（2）の反応速度の測定により得られる定数である。



尚、反応速度の測定方法は、A. Farkasの方法（参考文献：J. Am. Chem. Soc. Vol. 82, Page 642 (1960)）を用い、30°Cでのベンゼン溶液中で、水とTDIの反応速度定数（K<sub>2</sub>）と、TDIとDEGの反応速度定数（K<sub>1</sub>）を測定して、便宜上、重量あたりの触媒定数をそれぞれKW<sub>2</sub>及びKW<sub>1</sub>として表わした。

本発明で好ましく使用することができる、前記触媒定数の比KW<sub>2</sub>／KW<sub>1</sub>が0.2以上であるウレタン化触媒（C）としては、例えば、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン（DMCHA）、N-メチルジシクロヘキシルアミン（MDCHA）、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）、N, N, N', N'-テトラメチルプロピレンジアミン（TMPDA）、N, N, N', N''-テトラメチルヘキサメチレンジアミン（TMHMDA）、N, N, N', N''-ペンタメチルジエチレントリアミン（PMDETA）、N, N, N', N''-ペンタメチルエチレンプロピレントリアミン（PMEPTA）、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジプロピレントリアミン（P

MDPTA)、N, N, N', N'', N''', N'''-ヘキサメチルジプロピレンエチレンテトラミン(HMDPETA)、N, N'-ジメチルピペラジン(DMP)、N, N, N'、-トリメチル-N'-アミノエチルピペラジン(TMNEP)、N-メチルモルフォリン(NMMO)、N-ヒドロキシエチルモルフォリン(HEMO)、N, N, N', N'-テトラメチルエチレングリコールジプロピレンジアミン(TMEGDPDA)、N, N, N', N'', N''', N'''-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン(HMTETA)、N, N-ジメチルアミノエチルエタノールエーテル(DMAEE)、N, N, N'、-トリメチルアミノエチルエタノールアミン(TMAEEA)、N, N, N', N'-ビスジメチルアミノエチルエーテル(BDME)、トリエチルアミン(TEA)、などのアミン系触媒が挙げられる。

また、上記以外のオクチル酸第一錫、ジ-n-ブチル錫ジアセテート、ジ-n-ブチル錫ジラウレート、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7(DBU)、DBU-p-トルエンスルホン酸塩、DBU-ギ酸塩、DBU-オクチル酸塩、DBU-フェノール塩等のウレタン化触媒を1種又は2種以上を併用することもできる。

かかるウレタン化触媒(C)の使用量は、ホットメルトウレタンプレポリマー(A)100重量部に対して、好ましくは0.01~20重量部の範囲であり、より好ましくは0.1~10重量部の範囲である。

ウレタン化触媒(C)の使用量が、かかる範囲であれば、ホットメルトウレタンプレポリマー(A)と化合物(B)との前記液状混合物がゲル化するがなく作業性が良好であり、該液状混合物に水蒸気を接触させて水発泡させる時に、ホットメルトウレタンプレポリマー(A)が有するイソシアネート基と水蒸気あるいは湿気(水)との反応をより促進し、また該イソシアネート基と化合物(B)が有する活性水素原子含有基、雰囲気中の湿気(水)との反応も早く、目的とする発泡体シートの製造工程の短縮化を図ることができる。

前記したように本発明においては、必要に応じて整泡剤(D)を使用することもできるが、その使用量はホットメルトウレタンプレポリマー(A)が有するイソシアネート基の本来の湿気硬化性を損なわない範囲にとどめることが好まし

い。

具体的には、有機珪素界面活性剤などに使用されているポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体を10重量%以上含むものを使用することができる。

整泡剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社製の商品名SF2969、PRX607、SF2964、SRX274C、SF2961、SF2962、SF2965、SF2908、BY10-123、SF2904、SRX294A、BY10540、SF2935F、SF2945F、SF2944F、SF2936F、SH193、SH192H、SH192、SF2909、SH194、SH190、SRX280A、SRX298等、及び日本ユニカ一株式会社製の商品名L580、SZ1127、SZ1111、SZ1136、SZ1919、SZ1105、SZ1142、SZ1162、L3601、L5309、L5366、SZ1306、SZ1311、SZ1313、SZ1342、L5340、L5420、SZ1605、SZ1627、SZ1642、SZ1649、SZ1671、SZ1675、SZ1923等があげられる。

また、整泡剤(D)に、必要に応じてフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)(DOP)、アジピン酸ジイソノニル(DINA)、アジピン酸ビス(2-エチルヘキシル)(DOA)等の可塑剤、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド共重合体等のポリエーテル系界面活性剤などを添加することもできる。

かかる整泡剤(D)の使用量は、ホットメルトウレタンプレポリマー(A)100重量部に対して、好ましくは0.1~20重量部の範囲であり、より好ましくは0.5~10重量部の範囲である。整泡剤の使用量がかかる範囲であれば、整泡力に優れ、得られる発泡体シートの機械的強度を優れたものとすることもできる。

本発明においては、加熱溶融させたホットメルトウレタンプレポリマー(A)に、活性水素原子含有基を少なくとも2個有する化合物(B)、必要に応じて、ウレタン化触媒(C)、整泡剤(D)を混合させて得られた液状混合物に対して、さらに不活性気体、シランカップリング剤、充填剤、チキソ付与剤、粘着付与剤、ワックス、可塑剤、熱安定剤、耐光安定剤、充填剤、顔料、蛍光増白剤、

発泡剤等の添加剤、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、染料、導電性付与剤、帯電防止剤、透湿性向上剤、撥水剤、撥油剤、中空発泡体、結晶水含有化合物、難燃剤、吸水剤、吸湿剤、消臭剤、ブロッキング防止剤、加水分解防止剤、有機及び無機水溶性化合物等を、単独又は複数を組み合わせて使用することができる。

5 前記不活性気体としては、例えば、窒素、希ガス、二酸化炭素、又はハロゲン化炭化水素、又は超臨界状態の前記不活性気体などを使用することができる。

また、ホットメルトウレタンプレポリマー（A）として、分子末端にイソシアネート基に加えてさらに加水分解性アルコキシシリル基をも有するホットメルトウレタンプレポリマー（a-2）を使用する場合は、必要に応じて架橋触媒として、例えば、リンゴ酸、クエン酸等の各種の酸性化合物、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエチレンジアミン等の各種の塩基性化合物、テトライソプロピルチタネート、ジ-*n*-ブチル錫ジアセテート、ジ-*n*-ブチル錫ジラウレート、ジ-*n*-ブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイドまたはジ-*n*-ブチル錫マレエートなどの各種の含金属化合物、その他一般的に加水分解性アルコキシラン架橋触媒として用いられるものを使用することができる。

前記シランカップリング剤としては、例えば、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -（3、4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランまたは $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン等を使用することができる。

前記充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、カオリン、タルク、カーボンブラック、アルミナ、酸化マグネシウム、無機・有機バルーン、リチアトルマリン、活性炭等を使用することができる。

また、チキソ付与剤として知られている表面処理炭酸カルシウム、微粉末シリカ、ベントナイト、ゼオライト等も使用することができる。特に、水発泡の際ににおける泡の安定化の観点からチキソ付与剤の添加は好ましい。

本発明で得られるポリウレタン発泡体シート、積層体シートに対しては、更に

公知慣用の方法によりラミネート又はコーティング等による表面加工、或いはバーフィング加工等の後加工を適宜行うことができる。

本発明により得られるポリウレタン発泡体シート、それを用いた積層体シートは、靴、家具、衣料、車両、鞄、収納ケースなどに用いる合成皮革や人工皮革をはじめ、接着剤や粘着剤の支持体、フィルム、シート、断熱材、保温材、吸音材、クッション材、すべり止め、研磨パット、医療部材、スピーカーエッジ材、壁装材、化粧用パフ、腰痛体、サポーター、発布剤の芯材、止血帯、枕、各種パッキンなどのような用途や、さらには電子、電器、建材、土木、衣料、医療、食品、化学品分野の衝撃吸収材、緩衝材、芯材、支持体などとして利用することができる。

以下、図面を参照して本発明の実施形態について説明する。また、以下で説明する図面は、本発明の一実施形態であり、その目的を達成していれば、各部位の位置などを限定するものではない。

図1は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体シートを有するシート構造体の概略断面図である。このシート構造体は、第一の離型性基材1と第二の離型性基材3との間にポリウレタン発泡体シート2を連続的に形成してなる。

図2は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体シートの概略断面図である。このポリウレタン発泡体シート2は前記図1のシート構造体から第一の離型性基材1と第二の離型性基材3を剥離して得られる。

図3は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体シートを用いた積層体シートを有するシート構造体の概略断面図である。このシート構造体は、第一の離型性基材1（例えば離型紙）上に表皮層用樹脂（例えば表皮層用ポリウレタン樹脂）をコーティングして離型性基材付きの樹脂フィルム4を形成し、この樹脂フィルム4と第二の離型性基材3との間にポリウレタン発泡体シート2を連続的に形成して得られる。

図4は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体シートを用いた積層体シートの概略断面図である。この積層体シートは前記図3のシート構造体から第一の離型性基材1と第二の離型性基材3を剥離して得られる。

図5は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体シートを用いた積層

体シートを有するシート構造体の概略断面図である。このシート構造体は、第一の離型性基材1と外側に第二の離型性基材3（例えば粘着シート）を設けた第三の基材5との間にポリウレタン発泡体シート2を連続的に形成してなる。

図6は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体シートを用いた積層体シートの概略断面図である。この積層体シートは、第三の基材5とその上に連続的に形成されたポリウレタン発泡体シート2とからなる。

図7は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体シートを用いた積層体シートを有するシート構造体の概略断面図である。このシート構造体は、第一の離型性基材1（例えば離型紙）上に表皮層用樹脂（例えば表皮層用ポリウレタン樹脂）をコーティングして離型性基材付きの樹脂フィルム4を形成し、この樹脂フィルム4と第三の基材5との間にポリウレタン発泡体シート2を連続的に形成して得られる。

図8は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体シートを用いた積層体シートの概略断面図である。この積層体シートは前記図7のシート構造体から第一の離型性基材1を剥離して得られる。

図9は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体及びそれを有するシート構造体の製造方法を示す模式図である。この製造方法において、加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー(A)と、活性水素原子含有基を少なくとも2個有する化合物(B)とをミキシングヘッド7で混合して得られた液状混合物(図示略)を第一の離型性基材1上に流下する。その後、前記液状混合物の上から第二の離型性基材3を重ねあわせてシート構造体とし、これを一対の塗布ロール10の間に通して前記液状混合物を厚さが均一なシート状とする。次いで、前記シート構造体を高温スチーム加湿室8に通すことにより、シート状の前記液状混合物に水蒸気を接触させて前記液状混合物を水発泡させ、ポリウレタン発泡体シート(図示略)を得る。次いで、厚み精度をより向上させるために前記シート構造体をベルトプレス9に通して、所望のシート構造体6aを得る。得られたシート構造体6aは、図1に示したシート構造体と同様の構成を有する。

図10は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体及びそれを用いた

積層体シートの製造方法を示す模式図である。この製造方法において、加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー(A)と、活性水素原子含有基を少なくとも2個有する化合物(B)とをミキシングヘッド7で混合して得られた液状混合物(図示略)を第一の離型性基材1上に流下する。その後、前記液状混合物の上から第二の離型性基材3を重ねあわせて第一のシート構造体とし、これを一対の塗布ロール10の間に通して前記液状混合物を厚さが均一なシート状とする。次に、前記第一のシート構造体から前記第二の離型性基材3を剥離する。次に、前記第二の離型性基材3を剥離した前記液状混合物の面に第三の基材5を重ねあわせて第二のシート構造体とし、この第二のシート構造体を一対の圧縮ロール11に通す。次いで、この第二のシート構造体を高温スチーム加湿室8に通すことにより、シート状の前記液状混合物に水蒸気を接触させて前記液状混合物を水発泡させ、ポリウレタン発泡体シート(図示略)とし、所望のシート構造体6bを得る。

図11は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体及びそれを用いた積層体シートの製造方法を示す模式図である。この製造方法において、加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー(A)と、活性水素原子含有基を少なくとも2個有する化合物(B)とをミキシングヘッド7で混合して得られた液状混合物(図示略)を第一の離型性基材1上に流下する。その後、前記液状混合物の上から第二の離型性基材3を重ねあわせて第一のシート構造体とし、これを一対の塗布ロール10の間に通して前記液状混合物を厚さが均一なシート状とする。次に、前記第一のシート構造体から前記第二の離型性基材3を剥離する。次に、前記第一のシート構造体上にシート状に形成された前記液状混合物を前記第一のシート構造体と共に高温スチーム加湿室8に通すことにより、シート状の前記液状混合物に水蒸気を接触させて前記液状混合物を水発泡させ、ポリウレタン発泡体シート(図示略)を得る。次いでこのポリウレタン発泡体シート上に第三の基材5を重ねあわせて第二のシート構造体とし、この第二のシート構造体を一対の圧縮ロール11に通して所望のシート構造体6cを得る。

図12は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体及びそれを有する

シート構造体の製造方法を示す模式図である。この製造方法において、加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー(A)と、活性水素原子含有基を少なくとも2個有する化合物(B)とをミキシングヘッド7で混合して得られた液状混合物(図示略)を第一の離型性基材1上に流下する。その後、前記液状混合物の上から第二の離型性基材3を重ねあわせてシート構造体とし、これを一対の塗布ロール10の間に通して前記液状混合物を厚さが均一なシート状とする。次いで、前記シート構造体を高温スチーム加湿室8内に配置されたベルトプレス9に通すことにより、シート状の前記液状混合物に水蒸気を接触させて前記液状混合物を水発泡させ、ポリウレタン発泡体シート(図示略)を得ると同時に、シート構造体の厚み精度を向上させ、所望のシート構造体6dを得る。得られたシート構造体6dは、図1に示したシート構造体と同様の構成を有する。

図13は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体及びそれを用いた積層体シートの製造方法を示す模式図である。この製造方法において、加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー(A)と、活性水素原子含有基を少なくとも2個有する化合物(B)とをミキシングヘッド7で混合して得られた液状混合物(図示略)を第一の離型性基材1上に流下する。その後、前記液状混合物の上から第二の離型性基材3を重ねあわせて第一のシート構造体とし、これを一対の塗布ロール10の間に通して前記液状混合物を厚さが均一なシート状とする。次に、前記第一のシート構造体から前記第二の離型性基材3を剥離する。次に、前記第二の離型性基材3を剥離した前記液状混合物の面に第三の基材5を重ねあわせて第二のシート構造体とし、この第二のシート構造体を一対の圧縮ロール11に通す。次いで、前記第二のシート構造体を高温スチーム加湿室8内に配置されたベルトプレス9に通すことにより、シート状の前記液状混合物に水蒸気を接触させて前記液状混合物を水発泡させ、ポリウレタン発泡体シート(図示略)を得ると同時に、シート構造体の厚み精度を向上させ、所望のシート構造体6eを得る。

図14は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体及びそれを用いた積層体シートの製造方法のうち本発明の液状混合物を塗工する他の方法を示す模

式図である。この製造方法において、加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（A）と、活性水素原子含有基を少なくとも2個有する化合物（B）とをミキシングヘッド7で混合して得られた液状混合物（図示略）を第一の離型性基材1と第二の離型性基材3との間に流下して第一のシート構造体とした後、この第一のシート構造体を一対の塗布ロール10の間に通して前記液状混合物を厚さが均一なシート状とする。次に、前記第一のシート構造体から前記第二の離型性基材3を剥離する。次に、前記第二の離型性基材3を剥離した前記液状混合物の面に第三の基材5を重ねあわせて第二のシート構造体とし、この第二のシート構造体を一対の圧縮ロール11に通す。次いで、前記第二のシート構造体を高温スチーム加湿室8内に配置されたベルトプレス9に通すことにより、シート状の前記液状混合物に水蒸気を接触させて前記液状混合物を水発泡させ、ポリウレタン発泡体シート（図示略）を得ると同時に、シート構造体の厚み精度を向上させ、所望のシート構造体6fを得る。

図15は、本発明の一実施形態にかかるポリウレタン発泡体及びそれを用いた積層体シートの製造方法を示す模式図である。この製造方法において、加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（A）と、活性水素原子含有基を少なくとも2個有する化合物（B）とをミキシングヘッド7で混合して得られた液状混合物（図示略）を第一の離型性基材1と第二の離型性基材3との間に流下して第一のシート構造体とした後、この第一のシート構造体を一対の塗布ロール10の間に通して前記液状混合物を厚さが均一なシート状とする。次に、前記第一のシート構造体から前記第二の離型性基材3を剥離する。次に、前記第一のシート構造体上にシート状に形成された前記液状混合物を前記第一のシート構造体と共に高温スチーム加湿室8に通すことにより、シート状の前記液状混合物に水蒸気を接触させて前記液状混合物を水発泡させ、ポリウレタン発泡体シート（図示略）を得る。次いでこのポリウレタン発泡体シート上に第三の基材5を重ねあわせて第二のシート構造体とし、この第二のシート構造体を一対の圧縮ロール11に通して所望のシート構造体6gを得る。

## 実施例

以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。尚、以下において、部及び%は、特にことわりのない限り、全て重量基準であるものとする。又、樹脂の諸性質は以下の方法に従い測定した。

5

#### [溶融粘度の測定方法]

実施例及び比較例で得られた各ホットメルトウレタンプレポリマーの溶融粘度は、コーンプレート粘度計（I C I 社製）を用いて、測定温度125°Cにて測定した。

10

#### [発泡度の測定方法]

実施例及び比較例でのシート状に塗布された各液状混合物において、水発泡させる前の各液状混合物の体積（ $V_1$ ）と、水蒸気あるいは湿気（水）を接触させて水発泡させた後の該液状混合物の体積（ $V_2$ ）の比、即ち $V_2/V_1$ を測定し発泡度とした。

15

また、比較例1と4では、機械発泡を行い水蒸気あるいは湿気（水）を接触させなかつたが、この場合には、発泡層の配合組成に従って各原料を混合攪拌して得られた各液状混合物の体積（ $V_1$ ）と、さらにこの液状混合物に窒素ガスを吹き込んで混合攪拌することにより機械発泡させた後の該液状混合物の体積（ $V_2$ ）の比、即ち $V_2/V_1$ を測定し発泡度とした。

20

#### [発泡後の応力に対する泡潰れ性の測定方法]

実施例及び比較例で得られた各発泡体シート又は積層体シートについて、水蒸気あるいは湿気（水）を接触させて水発泡させた後（比較例1においては離型紙間に塗布後、実施例8においては積層体シートⅢと貼り合わせ後、比較例4においてはウレタン含浸不織布との貼り合わせ後）、雰囲気温度23°C、相対湿度65%に30分間放置した後、5cm×5cm角の面積に1kgの荷重をかけて、応力に対する泡の潰れ性を目視により評価した。

## [発泡体シートの引張特性の測定方法]

実施例及び比較例で得られた各発泡体シートを、5 mm幅の試験片にカットして、J I S K 7 3 1 1に準拠してテンシロン（島津製作所製、H・S=300 mm/分；「H・S」は「ヘッドスピード」の略。以下同様。）にて引張特性を

5 測定した。

## [発泡体シートの耐熱性の測定方法]

実施例及び比較例で得られた各発泡体シートを耐熱試験（120°C、10週間保持）に供した後、上記と同様にして引張強度を測定した。

10

## [発泡体シートの耐加水分解性の測定方法]

実施例及び比較例で得られた各発泡体シートを耐加水分解試験（温度70°C、相対湿度95%、10週間保持）に供した後、上記と同様に引張強度を測定した。

15

## [発泡体シートの層間剥離強度の測定方法]

得られた発泡体シートの両面に25 mm幅のホットメルト布テープを130°C、5秒にて熱融着して、J I S K 6 8 5 4-2に準拠してテンシロン（H・S=200 mm/分）にて、ホットメルト布テープ間の発泡体シートの層間剥離強度を測定した。

20

## [離型紙付き表皮フィルムIの作製方法]

合成皮革用の溶剤型ポリウレタン樹脂であるクリスピオンNY324（大日本インキ化学工業株式会社製；ポリカーボネート系ポリオールとジイソシアネートとを反応させて得られたポリウレタン樹脂）、黒顔料のD I L A C - 6 0 0 1（大日本インキ化学工業株式会社製；カーボンブラック）、メチルエチルケトン（M E K）及びジメチルホルムアミド（DMF）を混合して得られた樹脂溶液を、ナイフコーティングを用いて、離型紙上に塗布量が100 g/m<sup>2</sup>になるように均一に塗布した後、70°Cで1分間乾燥し、次いで120°Cで2分間乾燥させて、厚さ

30  $\mu$  mの離型紙付き表皮フィルムIを作製した。

[発泡体シートを有する積層体シートの接着性の評価方法]

5 発泡体シートを有する積層体シートの表皮フィルムIに、布ホットメルトテープを130°C、5秒間熱圧着した後、200mm/分のヘッドスピードにて、JIS K 6854-2に準拠してテンション（島津製作所製）を用いて剥離強度を測定し、接着性の評価とした。

[発泡体シートを有する積層体シートの耐加水分解性の評価方法]

10 該発泡体シートを有する積層体シートを耐加水分解試験（促進試験条件：温度70°C、相対湿度95%、10週間保持）に供した後、上記の接着性の評価方法と同様に剥離強度を測定して保持率と、評価後の外観変化を観察し、下記の判定基準に従い評価した。

○：促進試験後の外観変化全く無し。

15 △：促進試験後の外観変化一部に有り。

×：促進試験後の外観変化全体に有り。

[発泡体シートを有する積層体シートの耐熱性の評価方法]

20 該発泡体シートを有する積層体シートを耐熱試験（試験条件：温度120°C、500時間保持）に供した後、上記の接着性の評価方法と同様に剥離強度を測定して保持率と、評価後の外観変化を観察し、下記の判定基準に従い評価した。

○：耐熱試験後の外観変化全く無し。

△：耐熱試験後の外観変化一部に有り。

×：耐熱試験後の外観変化全体に有り。

25

[離型紙付き表皮フィルムIの作製方法]

合成皮革用の溶剤型ポリウレタン樹脂であるクリスピオンNY324（大日本インキ化学工業株式会社製；ポリカーボネート系ポリオールとジイソシアネートとを反応させて得られたポリウレタン樹脂）、黒顔料のDILAC-6001（大

日本インキ化学工業株式会社製；カーボンブラック）、メチルエチルケトン（M E K）及びジメチルホルムアミド（DMF）を混合して得られた樹脂溶液を、ナイフコーテーを用いて、離型紙上に塗布量が 100 g / m<sup>2</sup> になるように均一に塗布した後、70 °C で 1 分間乾燥し、次いで 120 °C で 2 分間乾燥させて、厚さ 5 30 μm の離型紙付き表皮フィルム I を作製した。

#### [実施例 1]

##### 発泡体シート I の製造

1 リットル 4 ツロフラスコにて、数平均分子量が 1300 なるポリテトラメチレングリコール（以下、PTMG と記載する。）の 70 部、及びアジピン酸（表 1 では AA と記載した。）とヘキサンジオール（表 1 では HG と記載した。）とを反応させて得られた数平均分子量 2000 を有するポリエステルポリオールの 30 部を、120 °C にて減圧加熱して、水分 0.05 % となるまで脱水した。60 °C に冷却後、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）を 25 部加えた後、110 °C まで昇温して、イソシアネート基含有量が一定となるまで 2 時間反応してウレタンプレポリマー I を得た。

ウレタンプレポリマー I の 125 °C における溶融粘度は 8000 mPa · s であり、イソシアネート基含有量は 2.1 重量 % であった。ウレタンプレポリマー I を 120 °C に加熱して表 1 の発泡層の配合に従い、エチレングリコール（EG）、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン（以下、DMCHA と記載、エアープロダクツジャパン社製、商品名 POLYCAT 8）を混合攪拌して、液状混合物 I を得た。

得られた液状混合物 I を直ちに、ロールコーテーにセットされた第一の離型紙と第二の離型紙の間に導入し、厚み 50 μm となるようにシート状に塗布した後、第一の離型紙と第二の離型紙の両側から、両離型紙の表面付近の雰囲気温度が 80 °C、雰囲気湿度が 95 % となるような条件で水蒸気噴霧を 1 分間行った後、温度 23 °C、相対湿度 65 % の雰囲気下で 1 日間放置して、発泡体シート I を得た。

得られた発泡体シート I の特性評価結果を表 1 に示した。発泡体シート I は発

泡度が2.0と発泡性が良好であり、また耐熱性、耐加水分解性にも優れていった。また、加工直後の応力に対する泡の潰れ性もなく良好な結果であった。

### [実施例2]

#### 5 発泡体シートIIの製造

実施例1で得られた液状混合物Iを、直ちに、ロールコーテーにセットされた第一の離型紙と第二の離型紙の間に導入し、厚み100μmとなるようにシート状に塗布した後、第一の離型紙と第二の離型紙の両側から、両離型紙の表面付近の雰囲気温度が80°C、雰囲気湿度が95%となるような条件で水蒸気噴霧を10分間行った後、温度23°C、相対湿度65%の雰囲気下で1日間放置して、発泡体シートIIを得た。

得られた発泡体シートIIの特性評価結果を表1に示した。発泡体シートIIは発泡度が2.5と発泡性が良好であり、また耐熱性、耐加水分解性にも優れていった。また、加工直後の応力に対する泡の潰れ性もなく良好な結果であった。

15

### [実施例3]

#### 発泡体シートIIIの製造

実施例1で得られた液状混合物Iを、直ちに、ロールコーテーにセットされた第一の離型紙と第二の離型紙の間に導入し、厚み300μmとなるようにシート状に塗布した後、第一の離型紙と第二の離型紙の両側から、両離型紙の表面付近の雰囲気温度が80°C、雰囲気湿度が95%となるような条件で水蒸気噴霧を1分間行った後、温度23°C、相対湿度65%の雰囲気下で1日間放置して、発泡体シートIIIを得た。

得られた発泡体シートIIIの特性評価結果を表1に示した。発泡体シートIIIは、発泡度が2.5と発泡性が良好であり、また耐熱性、耐加水分解性にも優れていった。また、加工直後の応力に対する泡の潰れ性もなく良好な結果であった。

## [実施例 4]

## 発泡体シートIVの製造

実施例 1 で得られたウレタンプレポリマー I を 120 °C に加熱して、表 1 の発泡層の配合に従って、エチレングリコール (EG) 、ウレタン化触媒 DMCHA 及び整泡剤 SF 2962 (東レ・ダウコーニング社製) を混合攪拌して、液状混合物 II を得た。

得られた液状混合物 II を直ちに、ロールコーティング機にセットされた第一の離型紙と第二の離型紙の間に導入し、厚み 100 μm となるようにシート状に塗布した後、第一の離型紙と第二の離型紙の両側から、両離型紙の表面付近の雰囲気温度が 80 °C 、雰囲気湿度が 95 % となるような条件で水蒸気噴霧を 1 分間行った後、温度 23 °C 、相対湿度 65 % の雰囲気下で 1 日間放置して、発泡体シート IV を得た。

得られた発泡体シート IV の特性評価結果を表 1 に示した。発泡体シート IV は発泡度が 2.5 と発泡性が良好であり、また耐熱性、耐加水分解性にも優れていた。また、加工直後の応力に対する泡の潰れ性もなく良好な結果であった。

## [実施例 5]

## 発泡体シート V の製造

実施例 1 で得られたウレタンプレポリマー I を 120 °C に加熱し、表 2 の発泡層の配合に従って、エチレングリコール (EG) 、水、ウレタン化触媒 DMCHA 、整泡剤 SF 2962 (東レダウコーニング (株) 社製) を攪拌混合して、液状混合物 III を得た。

得られた液状混合物 III を直ちに、ロールコーティング機にセットされた第一の離型紙と第二の離型紙の間に導入し、厚み 100 μm となるようにシート状に塗布した後、第一の離型紙を剥離して、シート状に塗布された液状混合物 III に対し、表面付近の雰囲気温度が 80 °C 、雰囲気湿度が 95 % となるような条件で水蒸気噴霧を 1 分間行った後、温度 23 °C 、相対湿度 65 % の雰囲気下で 1 日間放置して、発泡体シート V を得た。

得られた発泡体シート V の特性評価結果を表 2 に示した。発泡体シート V は発

泡度が2.5と発泡性が良好であり、また耐熱性、耐加水分解性にも優っていた。また、加工直後の応力に対する泡の潰れ性もなく良好な結果であった。

### 《比較例1》

#### 5 発泡体シートVIの製造

実施例1で得られたウレタンプレポリマーIを120°Cに加熱し、表2の発泡層の配合に従って各原料を混合攪拌し、さらにこの混合物に窒素ガスを吹き込んで混合攪拌することにより機械発泡させて、発泡した液状混合物Iを得た。

10 得られた液状混合物Iを直ちに、ロールコーティング機にセットされた第一の離型紙と第二の離型紙の間に導入し、厚み50μmとなるようにシート状に塗布した後、水蒸気噴霧を行わずに、温度23°C、相対湿度65%の雰囲気下で1日間放置して、発泡体シートVIを得た。

15 得られた発泡体シートVIの特性評価結果を表2に示した。発泡体シートVIは、発泡度が1.0で、ほとんど発泡せず、また耐熱性、耐加水分解性も良好ではなかつた。

### 《比較例2》

#### 発泡体シートVIIの製造

1リットル4ツロフラスコにて、アジピン酸（表2ではAAと記載した。）と20 3-メチル-1,5-ペンタンジオール（表2では3MPDと記載した。）とを反応させて得られた数平均分子量2000を有するポリエステルポリオールの100部を、80°Cにて減圧加熱して、水分0.05%となるまで脱水した。60°Cに冷却後、イソネート143L（三菱化成ダウ（株）社製）を35部加えた後、80°Cまで昇温して、イソシアネート基含有量が一定となるまで1時間反応してウレタンプレポリマーIIを得た。

125°Cにおける溶融粘度は100mPa・s、イソシアネート基含有量は4.0重量%であり、常温（雰囲気温度23°C）において流動性のある液状であった。

得られたウレタンプレポリマーIIを80°Cに加熱して、表2の発泡層の配合に

従って、ウレタンプレポリマーⅡの100部に対して、2-ピロリドンを6.0部を混合攪拌して、液状混合物Vを得た。

得られた液状混合物Vを直ちに、ロールコーティング機にセットされた第一の離型紙と第二の離型紙の間に導入し、厚み100μmとなるようにシート状に塗布した後、第一の離型紙と第二の離型紙の両側から、両離型紙の表面付近の雰囲気温度が80°C、雰囲気湿度が95%となるような条件で水蒸気噴霧を5分間行った後、温度23°C、相対湿度65%の雰囲気下で1日間放置して、発泡体シートVIIを得た。

得られた発泡体シートVIIの特性評価結果を表2に示した。発泡体シートVIIは、発泡度が1.2で、わずかしか発泡していなかった。耐熱性、耐加水分解性は良好であった。

### 《比較例3》 発泡体シートVIIの製造

実施例1で得られたウレタンプレポリマーIを120°Cに加熱して溶融させて、ロールコーティング機にセットされた第一の離型紙と第二の離型紙の間に導入し、厚み100μmとなるようにシート状に塗布した後、第一の離型紙と第二の離型紙の両側から、両離型紙の表面付近の雰囲気温度が80°C、雰囲気湿度が95%となるような条件で水蒸気噴霧を5分間行った後、温度23°C、相対湿度65%の雰囲気下で1日間放置して、発泡体シートVIIを得た。

得られた発泡体シートVIIの特性評価結果を表2に示した。発泡体シートVIIは、ほとんど発泡せずに発泡度が1.1で発泡性に劣るものであった。

### [実施例6]

#### 発泡体シートを有する積層体シートIの製造

実施例1で得られたウレタンプレポリマーIを120°Cに加熱して、これと表3の発泡層の配合に従って各原料を混合攪拌して得られた液状混合物を、ロールコーティング機にセットされた離型紙付きの表皮フィルムIと他の離型紙の間に導入し、厚み50μmとなるようにシート状に塗布した。

得られたシート状物の前記他の離型紙を剥離した後、前記シート状物の前記他

の離型紙を剥離した面にウレタン含浸不織布を貼り合わせ、前記離型紙付きの表皮フィルムⅠと前記ウレタン含浸不織布の両側から、表面付近の雰囲気温度が80°C、雰囲気湿度が95%となるような条件で水蒸気噴霧を1分間行った後、温度23°C、相対湿度65%の雰囲気下で1日間放置して、積層体シートⅠを得た。

得られた積層体シートⅠの特性評価結果を表3に示した。積層体シートⅠは発泡度が2.0と発泡性が良好であり、また耐熱性、耐加水分解性にも優っていた。また、加工直後の応力に対する泡の潰れ性もなく良好な結果であった。

また前記シート状物について、前記他の離型紙を剥離する前の時点でサンプリングし、前記シート状物を25mm幅にカットして、JIS K6854-2に準拠してテンション（島津製作所製、H·S=200mm/分）を用いて180度剥離強さを測定した。その結果、離型紙付きの表皮フィルムⅠにおける離型紙と表皮フィルムとの間の180度剥離強さと、前記液状混合物と前記他の離型紙との間の180度剥離強さとの差は、2.0N/25mmであった。

15

#### [実施例7]

##### 発泡体シートを有する積層体シートⅡの製造

実施例1で得られたウレタンプレポリマーⅠを120°Cに加熱して、これと表3の発泡層の配合に従って各原料を混合攪拌して得られた液状混合物を、ロールコーラーにセットされた離型紙付きの表皮フィルムⅠと他の離型紙の間に導入し、厚み100μmとなるようにシート状に塗布した。

得られたシート状物の前記他の離型紙を剥離した後、前記シート状物の前記他の離型紙を剥離した面にウレタン含浸不織布を貼り合わせ、前記離型紙付きの表皮フィルムⅠと前記ウレタン含浸不織布の両側から、表面付近の雰囲気温度が80°C、雰囲気湿度が95%となるような条件で水蒸気噴霧を1分間行った後、温度23°C、相対湿度65%の雰囲気下で1日間放置して、積層体シートⅡを得た。

得られた積層体シートⅡの特性評価結果を表3に示した。積層体シートⅡは発泡度が2.2と発泡性が良好であり、また耐熱性、耐加水分解性にも優っていた。

た。また、加工直後の応力に対する泡の潰れ性もなく良好な結果であった。

また前記シート状物について、前記他の離型紙を剥離する前の時点でサンプリングし、前記シート状物を25mm幅にカットして、JIS K 6854-2に準拠してテンション（島津製作所製、H・S=200mm/分）を用いて180度剥離強さを測定した。その結果、離型紙付きの表皮フィルムIにおける離型紙と表皮フィルムとの間の180度剥離強さと、前記液状混合物と前記他の離型紙との間の180度剥離強さとの差は、2.0N/25mmであった。

#### [実施例8]

10 発泡体シートを有する積層体シートIII及び積層体シートIVの製造

実施例1で得られたウレタンプレポリマーIを120°Cに加熱して、これと表3の発泡層の配合に従って各原料を混合攪拌して得られた液状混合物を、ロールコーティーにセットされた第一の離型紙と第二の離型紙の間に導入し、厚み100μmとなるようにシート状に塗布した。

15 前記シート状物の第二の離型紙を剥離した後、前記シート状物の前記第二の離型紙を剥離した面にウレタン含浸不織布を貼り合わせ、前記第一の離型紙と前記ウレタン含浸不織布の両側から、表面付近の雰囲気温度が80°C、雰囲気湿度が95%となるような条件で水蒸気噴霧を1分間行った後、温度23°C、相対湿度65%の雰囲気下で1日間放置後、前記第一の離型紙を剥離して発泡体シートを20 有する積層体シートIIIを得た。

次に、離型紙付き表皮フィルムIの表皮フィルム上に、合成皮革接着用の溶剤型ウレタン樹脂であるクリスピオンTA265（大日本インキ化学工業株式会社製）、クリスピオンNX（大日本インキ化学工業株式会社製）、クリスピオン アクセルHM（大日本インキ化学工業株式会社製）、トルエン（TOL）及びジメチルホルムアミド（DMF）を混合した樹脂溶液を、ナイフコーティーを用いて、塗布量が100g/m<sup>2</sup>になるように均一に塗布した後、70°Cで1分間乾燥し、次いで120°Cで2分間乾燥させた後、積層体シートIIIの発泡体シート側の面と貼り合わせて積層体シートIVを得た。

積層体シートIVの特性評価結果を表3に示した。積層体シートIVは発泡度が

2. 2と発泡性が良好であり、また耐熱性、耐加水分解性にも優れていた。また、加工直後の応力に対する泡の潰れ性もなく良好な結果であった。

また前記積層体シートⅢを製造する工程において、得られたシート状物について、前記第二の離型紙を剥離する前の時点でサンプリングし、前記シート状物を 5 25 mm幅にカットして、J I S K 6 8 5 4-2に準拠してテンシロン（島津製作所製、H・S=200 mm/分）を用いて180度剥離強さを測定した。その結果、離型紙付きの表皮フィルムⅠにおける離型紙と表皮フィルムとの間の180度剥離強さと、前記液状混合物と前記他の離型紙との間の180度剥離強さとの差は、2.0 N/25 mmであった。

10

#### 《比較例4》 発泡体シートを有する積層体シートVの製造

実施例1で得られたウレタンプレポリマーⅠを120°Cに加熱して、これと表3の発泡層の配合に従って各原料を混合攪拌し、さらにこの混合物に窒素ガスを吹き込んで混合攪拌することにより機械発泡させて得られた液状混合物を、ローラルコーターにセットされた離型紙付きの表皮フィルムⅠと他の離型紙の間に導入し、厚み100 μmとなるようにシート状に塗布した。

前記シート状物の前記他の離型紙を剥離した後、前記シート状物の前記他の離型紙を剥離した面にウレタン含浸不織布を貼り合わせ、温度23°C、相対湿度65%の雰囲気下で1日間放置して、積層体シートVを得た。

得られた積層体シートVの特性評価結果を表3に示した。積層体シートVは、発泡度1.5であり、離型紙の凹凸模様が流れてしまい、外観不良が発生した。また、耐熱性及び耐加水分解性も劣っていた。

また前記シート状物について、前記他の離型紙を剥離する前の時点でサンプリングし、前記シート状物を25 mm幅にカットして、J I S K 6 8 5 4-2に準拠してテンシロン（島津製作所製、H・S=200 mm/分）を用いて180度剥離強さを測定した。その結果、離型紙付きの表皮フィルムⅠにおける離型紙と表皮フィルムとの間の180度剥離強さと、前記液状混合物と前記他の離型紙との間の180度剥離強さとの差は、2.0 N/25 mmであった。

表1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
アレポリマーの組成(重量部)				
PTMG 1300	70	70	70	70
HG/AA(アリエスチルアリオール2000)	30	30	30	30
4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	25	25	25	25
アレポリマーの性状評価結果				
溶融粘度 (mPa·s/125°C)	8000	8000	8000	8000
イソシアネート基含有量 (重量%)	2.1	2.1	2.1	2.1
発泡層の配合組成アレポリマー100重量部に対する重量部	水蒸気 噴霧有	水蒸気 噴霧有	水蒸気 噴霧有	水蒸気 噴霧有
(B) エチレングリコール(EG)	0.50	0.50	0.50	0.50
(C) DMCHA	0.10	0.10	0.10	0.10
(D) 整泡剤(SF2962)				
発泡体シートの特性評価結果	シートI	シートII	シートIII	シートIV
①塗布厚み(μm)	50	100	300	100
②発泡性；発泡度( $V_2/V_1$ )	2.0	2.5	2.5	2.5
③応力に対する泡の潰れ性	○	○	○	○
④引張特性				
・破断点応力 (MPa)	1.00	3.00	8.00	2.95
・破断点伸度 (%)	700	710	720	710
・50%モジュラス (MPa)	0.35	0.80	1.50	0.80
・100%モジュラス (MPa)	0.55	1.50	2.00	1.45
⑤耐熱性；				
・破断点応力 (MPa)	0.98	2.80	7.80	2.80
・破断点伸度 (%)	710	710	720	710
・50%モジュラス (MPa)	0.34	0.80	1.45	0.80
・100%モジュラス (MPa)	0.54	1.45	1.85	1.40
⑥耐加水分解性；				
・破断点応力 (MPa)	0.75	2.50	7.80	2.45
・破断点伸度 (%)	765	710	720	710
・50%モジュラス (MPa)	0.35	0.80	1.45	0.80
・100%モジュラス (MPa)	0.55	1.40	1.85	1.40
⑦層間剥離強度 (N/25mm)	0.4	0.4	0.4	0.4

(注) 表中、略号で記した化合物名は以下の通りである。

PTMG ; ポリテトラメチレングリコール

HG ; ヘキサンジオール

5 AA ; アジピン酸

DMCHA ; N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン

表2	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
プレポリマーの組成(重量部)				
PTMG 1300	70	70		70
HG/AA(ポリエステルポリオール2000)	30	30		30
4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	25	25		25
ジブチル錫ジラウリート(DBSNDL)			100	
3MPD/AA(ポリエステルポリオール2000)			35	
イソネート143L				
プレポリマーの性状評価結果				
・溶融粘度(mPa·s/125°C)	8000	8000	100	8000
・イソシアネート基含有量(重量%)	2.1	2.1	4.0	2.1
発泡層の配合組成<プレポリマー100重量部に対する重量部>	水蒸気噴霧有	水蒸気噴霧無	水蒸気噴霧有	水蒸気噴霧有
(B) エレングリコール(EG)	0.50	0.50		—
水	0.05			—
(C) DMCHA	0.10	0.10		—
(D) 整泡剤(SF2962)	0.10			—
(E) 2-ピロリドン			6.0	—
発泡体シートの特性評価結果	シートV	シートVI	シートVII	シートVIII
①塗布厚み(μm)	100	50	100	100
②発泡性; 発泡度( $V_2/V_1$ )	2.5	1.0	1.2	1.1
③応力に対する泡の潰れ性	○	—	—	—
④引張特性				
・破断点応力(MPa)	3.30	1.00	10.0	12.0
・破断点伸度(%)	690	700	600	680
・50%モジュラス(MPa)	0.90	0.35	0.50	3.50
・100%モジュラス(MPa)	1.60	0.55	0.80	5.00
⑤耐熱性;				
・破断点応力(MPa)	3.00	0.20	8.0	12.0
・破断点伸度(%)	690	200	500	680
・50%モジュラス(MPa)	0.89	0.05	0.50	3.50
・100%モジュラス(MPa)	1.58	0.05	0.80	5.00
⑥耐加水分解性;				
・破断点応力(MPa)	2.82	0.15	8.0	12.0
・破断点伸度(%)	690	150	500	680
・50%モジュラス(MPa)	0.87	0.03	0.50	3.50
・100%モジュラス(MPa)	1.47	0.05	0.80	5.50
⑦層間剥離強度(N/25mm)	0.4	0.1	0.4	0.7

(注) 表中、略号で記した化合物名は以下の通りである。

PTMG ; ポリテトラメチレングリコール

HG ; ヘキサンジオール

5 AA ; アジピン酸

3MPD ; 3-メチル-1,5-ペンタンジオール

DMCHA ; N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン

イソネート143L ; ジフェニルメタンジイソシアネートとジフェニルメタンジイソシアネートカルボジイミド誘導体との混合物

表3	実施例6	実施例7	実施例8	比較例4
ポリマーの組成(重量部)				
PTMG 1300	70	70	70	70
HG/AA(ポリエステルポリオール2000)	30	30	30	30
4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	25	25	25	25
ポリマーの性状評価結果				
溶融粘度 (mPa·s/125°C)	8000	8000	8000	8000
イソシアネート基含有量(重量%)	2.1	2.1	2.1	2.1
発泡層の配合組成<ポリマー100重量部に対する重量部>	水蒸気	水蒸気	水蒸気	水蒸気
(B) エチレングリコール(EG)	噴霧有	噴霧有	噴霧有	噴霧無
(C) DMCHA	0.50	0.50	0.50	0.50
(D) 整泡剤(SF2962)	0.10	0.10	0.10	0.10
積層体シートの特性評価結果	積層体	積層体	積層体	積層体
①塗布厚み(μm)	シートI 50	シートII 100	シートIII、IV 100	シートV 100
②発泡性；発泡度( $V_2/V_1$ )	2.0	2.2	2.2	1.5
③泡の潰れ性	○	○	○	×
積層体シートの接着性評価				
④常態剥離強度(N/25mm)	0.86	0.89	0.87	1.00
⑤耐熱試験後の剥離強度 (N/25mm)	0.85 ○	0.87 ○	0.84 ○	0.50 ×
外観変化の有無				
⑥耐加水分解性試験後の剥離強度(N/25mm)	0.86	0.85	0.85	0.50
外観変化の有無	○	○	○	×
⑦離型紙の180度剥離強さの差 (N/25mm)	2.0	2.0	2.0	2.0

(注) 表中、略号で記した化合物名は以下の通りである。

PTMG ; ポリテトラメチレングリコール

HG ; ヘキサンジオール

5 AA ; アジピン酸

DMCHA ; N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン

### 産業上の利用可能性

本発明によれば、比較的厚みが薄い発泡体シートの場合であっても、泡形状の制御が容易で、均一な泡形状を有し、風合いが柔らかく、柔軟性を有し、かつ機械的強度及び耐加水分解性や耐熱性等の耐久性に優れたポリウレタン発泡体シートが得られる。

ト及び該ポリウレタン発泡体シートを使用した積層体シートを、連続的に効率よく得ることが可能な製造方法を提供することができる。

また、ホットメルトウレタンプレポリマー（A）が有するイソシアネート基の架橋反応が短時間で進行し、発泡した泡形状が短時間で固定化されることから、  
5 得られたポリウレタン発泡体シート及び該ポリウレタン発泡体シートを使用した積層体シートをロール等で巻き取る際など、応力を加えた際にも発泡した泡の形状が変形したり、潰れてしまうといった不具合は起こらない。

さらに、本発明では有機溶剤を使用しないことから、従来の溶剤型接着剤に不可欠であった溶剤の乾燥工程や抽出工程が不要となるので、人体への悪影響や環境問題、溶剤の蒸発除去に要するエネルギーコスト面及び設備面での問題などを  
10 改善することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（A）と、活性水素原子含有基を少なくとも2個有する化合物（B）とを混合させて得られた液状混合物を基材上にシート状に塗布し、得られたシート状の前記液状混合物に水蒸気を接触させて前記液状混合物を水発泡させることを特徴とするポリウレタン発泡体シートの製造方法。  
5
2. 加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（A）と、活性水素原子含有基を少なくとも2個有する化合物（B）とを混合させて得られた液状混合物を、第一の離型性基材と第二の離型性基材の間に導入して連続的にシート状物を形成し、前記離型性基材の片面又は両面に水蒸気を接触させて前記第一の離型性基材と前記第二の離型性基材に挟まれた前記シート状物を水発泡させることを特徴とするポリウレタン発泡体シートの  
10 製造方法。  
15
3. 加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（A）と、活性水素原子含有基を少なくとも2個有する化合物（B）とを混合させて得られた液状混合物を、第一の離型性基材と第二の離型性基材の間に導入して連続的にシート状物を形成し、前記第一の離型性基材と前記第二の離型性基材のいずれか一方を剥離して、前記シート状物に直接水蒸気を接  
20 触させて前記シート状物を水発泡させることを特徴とするポリウレタン発泡体シートの製造方法。  
25
4. 前記液状混合物が、前記加熱溶融させたホットメルトウレタンプレポリマー（A）、前記化合物（B）と、さらにウレタン化触媒（C）を混合させて得られたものである請求項1ないし3の何れか一項に記載のポリウレタン発泡体シートの製造方法。

5. 前記ホットメルトウレタンプレポリマー（A）が、加水分解性アルコキシリル基をも有するホットメルトウレタンプレポリマー（a-2）である、請求項1ないし3の何れか一項に記載のポリウレタン発泡体シートの製造方法。

5 6. 前記ホットメルトウレタンプレポリマー（A）におけるイソシアネート基含有量が0.5～10.0重量%の範囲である、請求項1ないし3の何れか一項に記載のポリウレタン発泡体シートの製造方法。

10 7. 前記ウレタンプレポリマー（A）が、100～100,000mPa·sの範囲のコーンプレート粘度計にて測定した125°Cにおける溶融粘度を有する、請求項1ないし3の何れか一項に記載のポリウレタン発泡体シートの製造方法。

15 8. 前記ウレタンプレポリマー（A）のイソシアネート基当量に対する、前記活性水素原子含有基を少なくとも2個有する化合物（B）の活性水素原子含有基当量の比【イソシアネート基当量／活性水素原子含有基当量】が、1.5～20.0の範囲である、請求項1ないし3の何れか一項に記載のポリウレタン発泡体シートの製造方法。

20 9. 加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（A）と、活性水素原子含有基を少なくとも2個有する化合物（B）とを混合させて得られた液状混合物を基材上にシート状に塗布し、得られたシート状の前記液状混合物に水蒸気を接触させて前記液状混合物を水発泡させて得られたポリウレタン発泡体シートに、第三の基材を貼り合わせることを特徴とする積層体シートの製造方法。

25 10. 加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー（A）と、活性水素原子含有基を少なくとも2個有する化合物（B）とを混合させて得られた液状混合物を基材上にシート状に塗布し、得られ

たシート状の前記液状混合物に第三の基材を貼り合わせて得られた積層体に、水蒸気を接触させて前記液状混合物を水発泡させることを特徴とする積層体シートの製造方法。

- 5 11. 加熱溶融させた分子末端にイソシアネート基を有するホットメルトウレタンプレポリマー (A) と、活性水素原子含有基を少なくとも 2 個有する化合物 (B) とを混合させて得られた液状混合物を、第一の離型性基材と第二の離型性基材の間に導入して連続的にシート状物を形成し、前記第一の離型性基材と前記第二の離型性基材のいずれか一方を剥離して、前記シート状物の剥離面及び／又 10 は剥離されずに残っている前記第一又は第二の離型性基材に水蒸気を接触させて、前記シート状物を水発泡させて得られたポリウレタン発泡体シートの前記第一又は第二の離型性基材を剥離した面に、第三の基材を貼り合わせることを特徴とする積層体シートの製造方法。
- 15 12. 前記液状混合物が、前記加熱溶融させたホットメルトウレタンプレポリマー (A) 、前記化合物 (B) と、さらにウレタン化触媒 (C) を混合させて得られたものである請求項 9 ないし 11 の何れか一項に記載の積層体シートの製造方法。
- 20 13. 前記ホットメルトウレタンプレポリマー (A) が、加水分解性アルコキシシリル基をも有するホットメルトウレタンプレポリマー (a-2) である、請求項 9 ないし 11 の何れか一項に記載の積層体シートの製造方法。
- 25 14. 前記ホットメルトウレタンプレポリマー (A) におけるイソシアネート基含有量が 0.5 ~ 10.0 重量% の範囲である、請求項 9 ないし 11 の何れか一項に記載の積層体シートの製造方法。
15. 前記ウレタンプレポリマー (A) のイソシアネート基当量に対する、前記活性水素原子含有基を少なくとも 2 個有する化合物 (B) の活性水素原子含有

基当量の比[イソシアネート基当量／活性水素原子含有基当量]が、1.5～2.0の範囲である、請求項9ないし11の何れか一項に記載の積層体シートの製造方法。

1/4

図 1

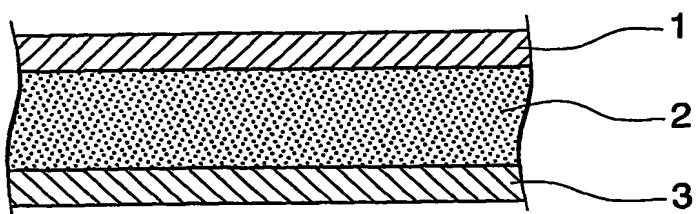


図 2

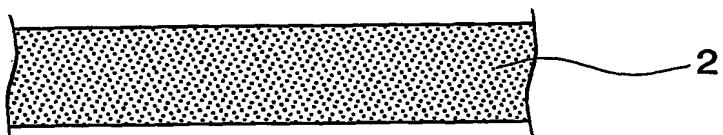


図 3

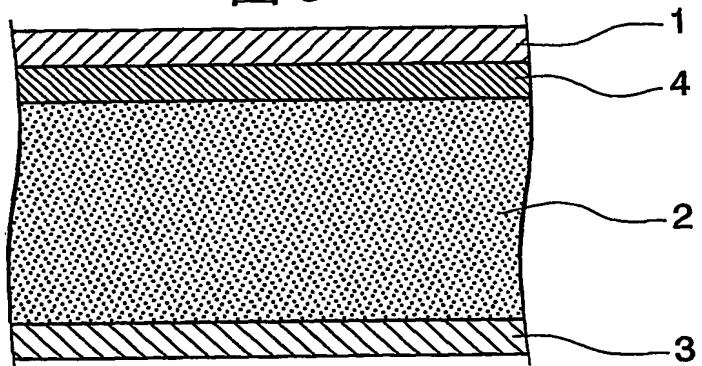
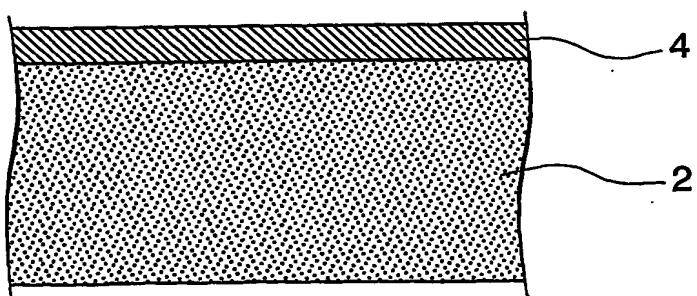


図 4



2/4

図 5

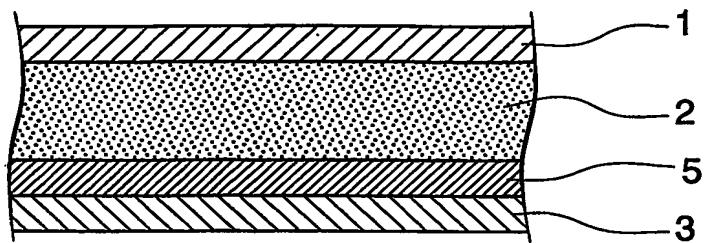


図 6

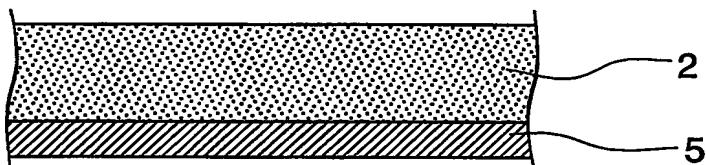


図 7

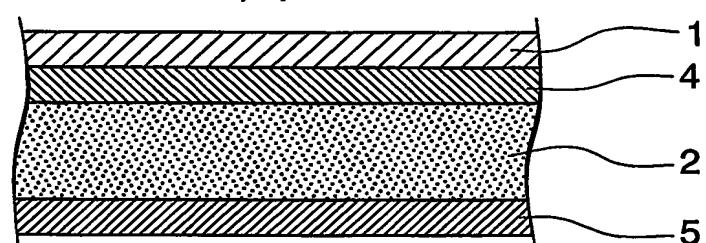
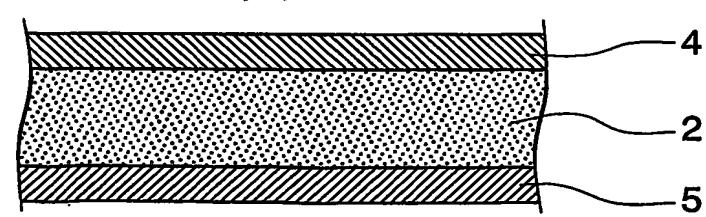


図 8



3/4

図 9

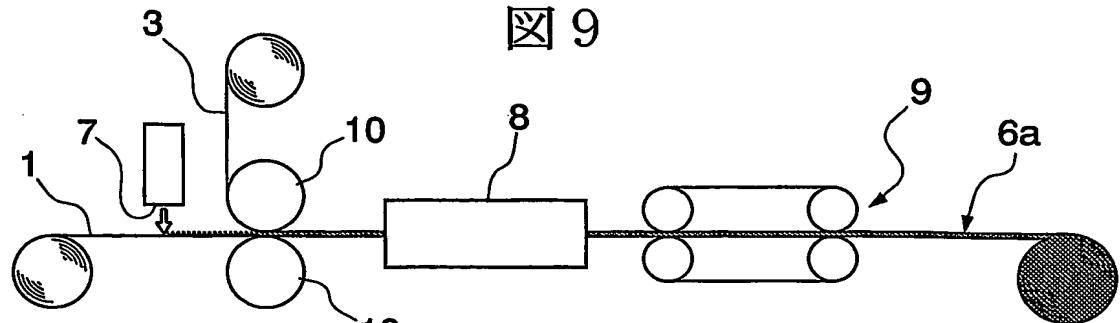


図 10

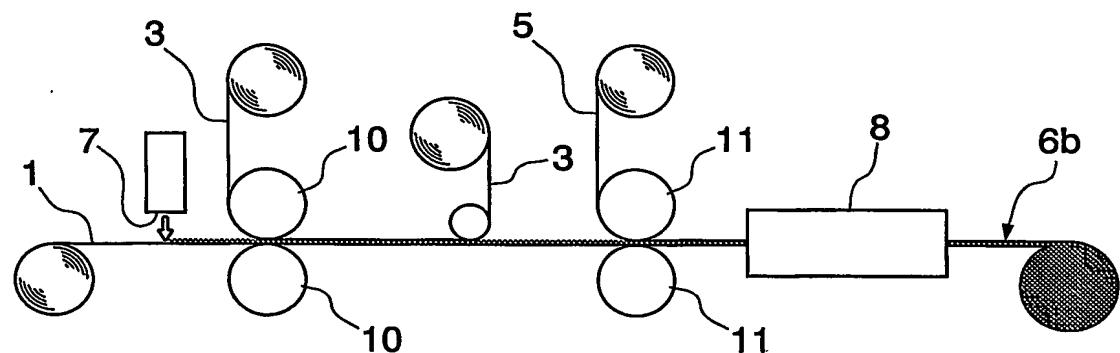


図 11

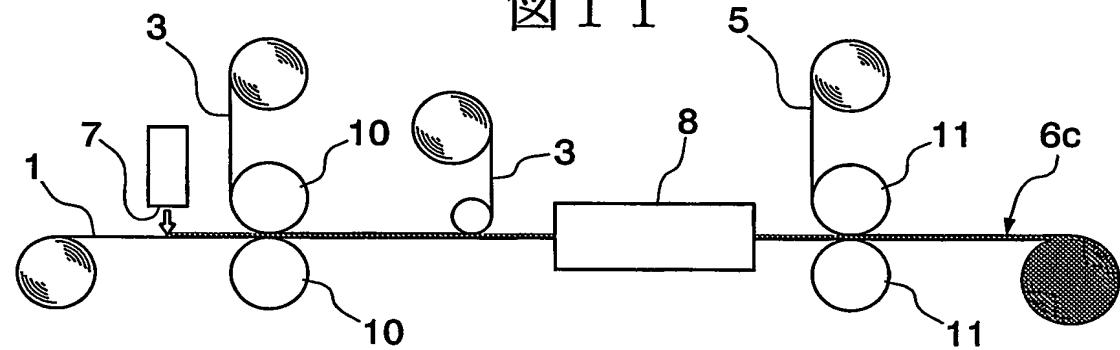


図 12

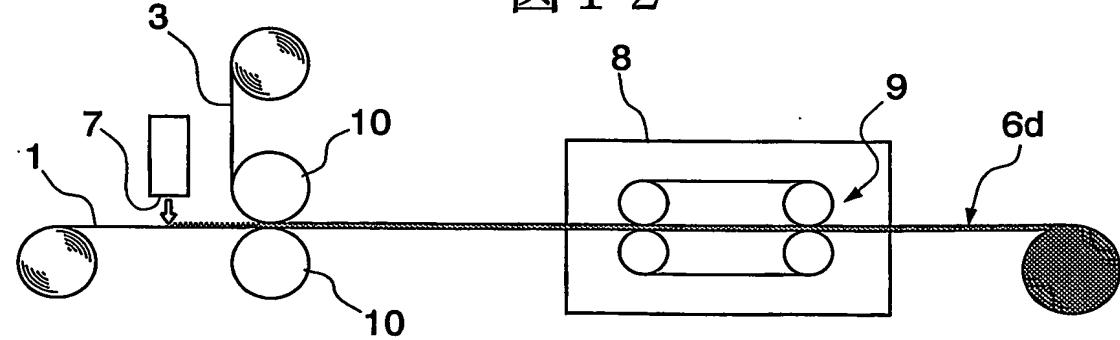


図 1 3

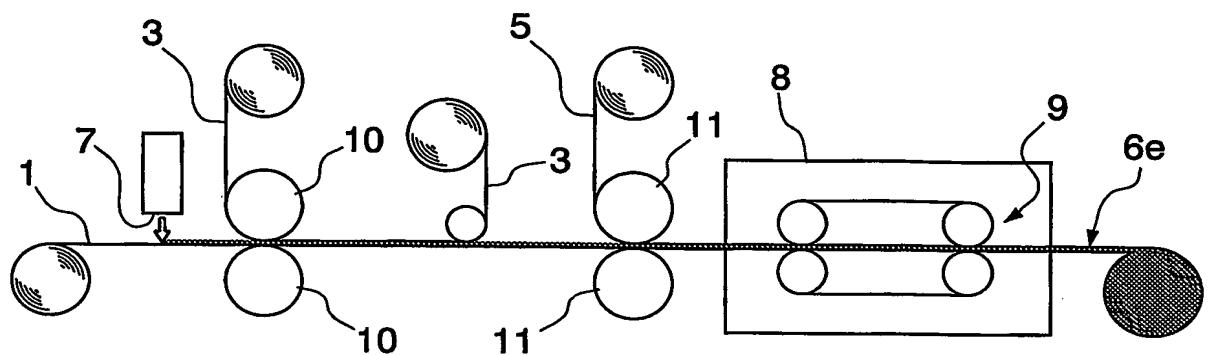


図 1 4

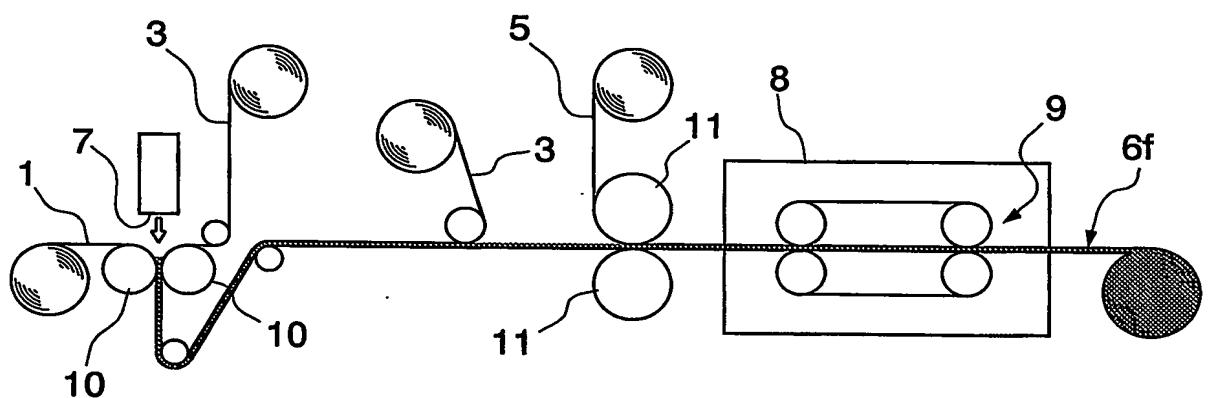
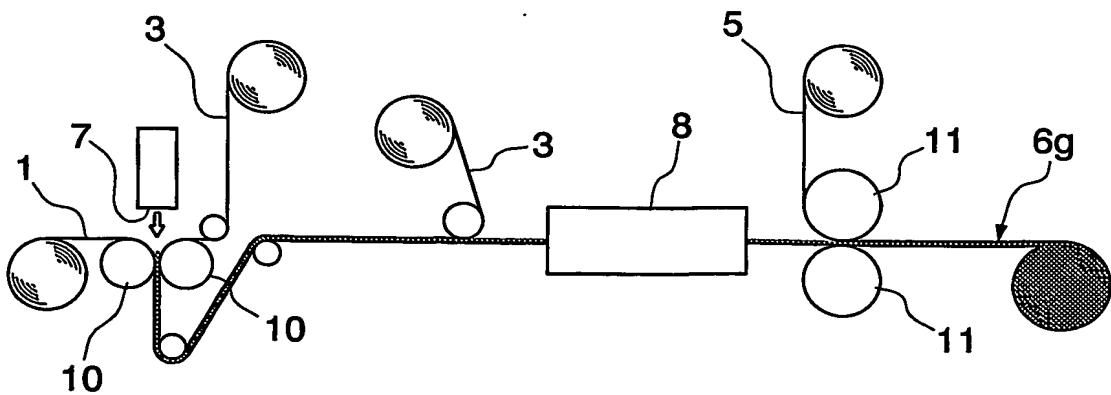


図 1 5



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16476

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B32B5/18, B32B27/40, C08G18/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B32B1/00-35/00, C08G18/10, C08J9/00-9/42.

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2003-277459 A (Achilles Corp.), 02 October, 2003 (02.10.03), (Family: none)	1-15
X	JP 53-74573 A (Toyo Gomu Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 03 July, 1978 (03.07.78), (Family: none)	1-15
Y	JP 2002-249534 A (Tadashi NAGAI, Shigeru TADOKORO), 06 September, 2002 (06.09.02), (Family: none)	1-15
Y	JP 2001-2752 A (Achilles Corp.), 09 January, 2001 (09.01.01), (Family: none)	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 March, 2004 (22.03.04)Date of mailing of the international search report  
13 April, 2004 (13.04.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP03/16476

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-348347 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 04 December, 2002 (04.12.02), (Family: none)	1-15
Y	JP 53-8664 A (Toyo Gomu Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 26 January, 1978 (26.01.78), (Family: none)	1-15

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 B32B5/18, B32B27/40, C08G18/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 B32B1/00-35/00, C08G18/10, C08J9/00-9/42

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP 2003-277459 A (アキレス株式会社) 2003.10.02 (ファミリーなし)	1-15
X	JP 53-74573 A (東洋護謨化学工業株式会社) 1978.07.03 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 2002-249534 A (永井匡、田所茂) 2002.09.06 (ファミリーなし)	1-15

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に旨及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

22. 03. 2004

## 国際調査報告の発送日

13. 4. 2004

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

川端 康之

4 S 9156

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-2752 A (アキレス株式会社) 2001. 0 1. 09 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 2002-348347 A (大日本インキ化学工業株式会 社) 2002. 12. 04 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 53-8664 A (東洋謹謨化学工業株式会社) 197 8. 01. 26 (ファミリーなし)	1-15